اکائی

12

الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ

(Aldehydes, Ketones and Carboxylic Acids

5263CH12

مقاصد

اس اکائی کا مطالعہ کرنے کے بعد آپ اس قابل ہوجائیں گے کہ

- الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ کے عام نام اور IUPAC نام لکھ سکیں گے؛
- کاربونل اور کاربوکسل فنکشنل گروپ (تفاعلی گروپ) پر مشتمل مرکبات کی ساختیں لکھ سکیں گے؛
- مرکبات کے ان زمروں کو بنانے کے اہم طریقوں اور تعاملات کو بیان کرسکیں گے؛
- الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ کی طبیعی خصوصیات نیز کیمیائی تعاملات اور ان کی ساختوں کے مابین تعلق قائم کرسکیں گے؛
- الڈیہائڈ اور کیٹون کے چند منتخب کیمیائی تعاملات کا میکانزم واضح کرسکیں گے؛
- کاربوکسلک ایسڈوں کی تیزابیت اور ان کے تعاملات کو متاثر کرنے والے عوامل کو سمجھ سکیں گے۔
- الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ کے استعمال کا بیان کرسکیں گے؛

کاربونل مرکبات کو نامیاتی کیمیا میں اہم ترین مقام حاصل ہے۔ یہ کپڑوں، پلاسٹک، دواؤں اور خوشبو عطا کرنے والے مادوں کے اجزائے ترکیبی ہیں۔

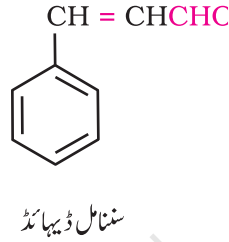
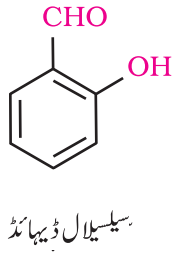
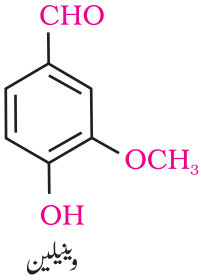
گزشتہ اکائی میں آپ نے ان نامیاتی مرکبات کا مطالعہ کیا ہے جن کے فنکشنل گروپ میں کاربن۔آکسیجن واحد بانڈ موجود ہوتا ہے۔ اس اکائی میں ہم ان نامیاتی مرکبات کا مطالعہ کریں گے جو کاربن۔آکسیجن ڈبل بانڈ $(>C=O)$ یعنی کاربوکسل گروپ پر مشتمل ہوتے ہیں۔ کاربوکسل گروپ نامیاتی کیمیا میں اہم ترین فنکشنل گروپ ہے۔

الڈیہائڈ میں کاربونل گروپ کاربن اور ہائڈروجن کے ساتھ منسلک ہوتا ہے جبکہ کیٹون میں یہ دو کاربن ایٹموں کے ساتھ بندش کرتا ہے۔ کاربونل مرکبات جن میں کاربونل گروپ کا کاربن، یا ہائیڈروجن سے اور ہائیڈروکسل موائٹی کے آکسیجن کے ساتھ بندش کرتا ہے، کاربوکسلک ایسڈ (Carboxylic acid) کہلاتے ہیں۔ جبکہ وہ مرکبات جن میں کاربن، کاربن سے یا ہائیڈروجن سے NH_2–موائٹی کی نائٹروجن اور ہیلوجن سے منسلک ہوتا ہے بالترتیب ایمائڈ (Amides) اور ایسائل ہیلائڈی (Acylyhalidy) کہلاتے ہیں۔ ایسٹر اینہائڈرائڈ کاربولک ایسڈ کے مشتق ہوتے ہیں۔ مرکبات کے ان زمروں کے جنرل فارمولے ذیل میں دیے گئے ہیں۔

الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ حیواناتی اور نباتاتی کنگڈم میں بڑے پیمانے پر پائے جاتے ہیں۔ یہ زندگی کے حیاتیاتی کیمیائی عملوں میں اہم کردار ادا کرتے ہیں۔ یہ قدرتی ماحول کو معطر بناتے ہیں۔ مثال کے طور پر وینیلین (Vanillin) جو کہ ونیلا کی پھلیوں سے حاصل ہوتا ہے، سیلیسل ڈیہائڈ (From meadow sweet) اور سنیمل ڈیہائڈ (Cinnamaldehyde) (From cinnamon) خوشنما مہک عطا کرتے ہیں۔

CHO, OCH$_3$, OH — ونیلین

CHO, OH — سیلیسلال ڈیہائڈ

CH = CHCHC — سنامل ڈیہائڈ

ان کا استعمال کئی غذائی مصنوعات اور فارمیسوٹیکل میں لذت آفریں مادوں کے طور پر کیا جاتا ہے۔ ان میں سے کچھ کو محلل (مثلاً ایسیٹون) کے طور پر استعمال کرنے کے لیے اور چپکانے والے مادے، روغن، ریزن، پرفیوم، پلاسٹک، کپڑے وغیرہ بنانے والے مادوں کو بنانے کے لیے تیار کیا گیا ہے۔

12.1 کاربونل گروپ کا تسمیہ اور ساخت (Nomenclature and Structure of Carbonyl Group)

12.1.1 تسمیہ (Nomenclature)

I. الڈیہائڈ اور کیٹون (Aldehydes and Ketones)

الڈیہائڈ اور کیٹون سادہ ترین اور اہم ترین کاربونل مرکبات ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون کے تسمیہ کے دو نظام ہیں۔

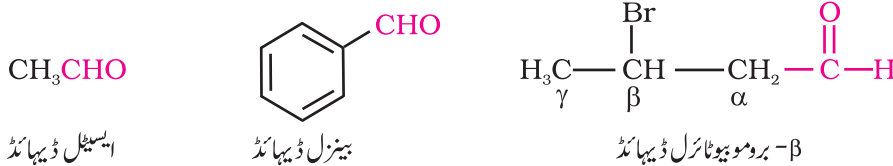
(a) عام نام (Common Names)

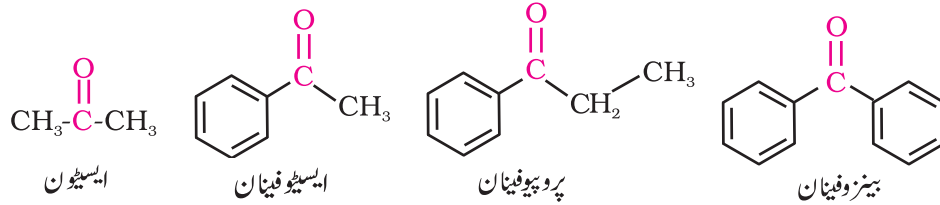
الڈیہائڈ اور کیٹون کو عام طور سے IUPAC ناموں کے بجائے عام ناموں سے پکارا جاتا ہے۔ زیادہ تر الڈیہائڈ کے عام نام نظیری کاربوکسلک ایسڈوں (سیکشن 12.6) کے عام نام کے آخر میں ایسڈ کے ic- کو الڈیہائڈ سے بدل کر اخذ کیا جاتا ہے۔ اسی وقت نام ایسڈ یا الڈیہائڈ کے اصل ماخذ کے لیے لاطینی یا یونانی اصطلاح کی عکاسی کرتے ہیں۔ کاربن زنجیر میں Substituent کے مقام کو یونانی حروف α، β، γ، δ وغیرہ سے ظاہر کیا جاتا ہے۔ α- کاربن وہ ہے جس سے الڈیہائڈ گروپ براہِ راست منسلک ہے، اس کے بعد β- کاربن اور اسی طرح آگے۔ مثال کے طور پر

CH_3CHO — ایسیٹل ڈیہائڈ

C_6H_5CHO — بینزل ڈیہائڈ

$$\underset{\gamma}{H_3C}-\underset{\beta}{CH(Br)}-\underset{\alpha}{CH_2}-C(=O)-H$$

β- برومو بیوٹائرل ڈیہائڈ

کیٹون کے عام نام کاربونل گروپ سے منسلک دو الکائل یا ایرائل گروپ کے نام سے اخذ کیے جاتے ہیں۔ Substituents کے مقامات کاربونل گروپ سے اگلے کاربن ایٹموں سے شروع کرتے ہوئے یونانی حروف 'αα'، 'ββ کے ذریعہ ظاہر کیے جاتے ہیں۔ کچھ کیٹون اپنے تاریخی ناموں سے جانے جاتے ہیں۔ سادہ ترین ڈائی میتھائل کیٹون، ایسیٹون (Acetone) کہلاتا ہے۔ الکائل فنائل کیٹون کے نام عام طور سے لفظ فینان کے ساتھ سابقہ ایسائل گروپ (Acyl group) کا نام لگا کر لکھے جاتے ہیں۔ مثال کے طور پر

$CH_3-C(=O)-CH_3$ ایسیٹون — ایسیٹوفینان — پروپیوفینان — بینزوفینان

(b) IUPAC نام:

کھلی زنجیر والے ایلفیٹک الڈیہائڈ اور کیٹون کے IUPAC نام نظیری الکین (Alkanes) کے آخیر میں *e*– کو بالترتیب *al*– اور *one*– سے بدل کر اخذ کیے جاتے ہیں۔ الڈیہائڈ کے معاملے میں سب سے لمبی کاربن زنجیر کی نمبر سازی اس کاربن سے شروع کی جاتی ہے جس پر الڈیہائڈ گروپ موجود ہے جبکہ کیٹون کے معاملے میں اس سرے سے نمبر سازی کی جاتی ہے جس طرف سے کاربونل گروپ نزدیک ہوتا ہے۔ Substituents کو حرف تہجی کی ترتیب میں سابقہ کے طور پر ان اعداد کے ہمراہ لکھا جاتا ہے جو کاربن زنجیر میں ان کے مقام کو ظاہر کرتے ہیں۔ بالکل یہی طریقہ سائکلک کیٹون کے ساتھ بھی اختیار کیا جاتا ہے جہاں کاربونل گروپ کو 1 نمبر عطا کیا جاتا ہے۔ جب الڈیہائڈ گروپ رِنگ سے منسلک ہوتا ہے تو سائکلو الکین کے مکمل نام کے بعد کاربل ڈیہائڈ (Carbaldehyde) جوڑ دیا جاتا ہے۔ رِنگ کاربن ایٹموں کی نمبر سازی اس کاربن سے شروع کرتے ہیں جو الڈیہائڈ گروپ سے منسلک ہے۔ بینزین رِنگ میں الڈیہائڈ گروپ پر مشتمل سادہ ترین ایرومیٹک الڈیہائڈ کا نام بینزین کاربل ڈیہائڈ ہے۔ تاہم عام نام (Benzaldehyde) بھی IUPAC کی رو سے صحیح ہے۔ دیگر ایرومیٹک الڈیہائڈ کے نام بدل شدہ (substituted) بینزل ڈیہائڈ کے طور پر رکھے جاتے ہیں۔

CH_3-CHO ایتھنال

$CH_3-CH_2-CH_2-CH(Br)-CH(CH_3)-CH_2-CHO$ 4۔ برومو 3 میتھائل ہیپٹانال

3۔ میتھائل سائکلو پینٹانون

سائکلو ہیکسا نیکاربلڈ یہائڈ (CHO)

$CH_3-CH_2-CH=CH-CHO$ پینٹ-2-اینال

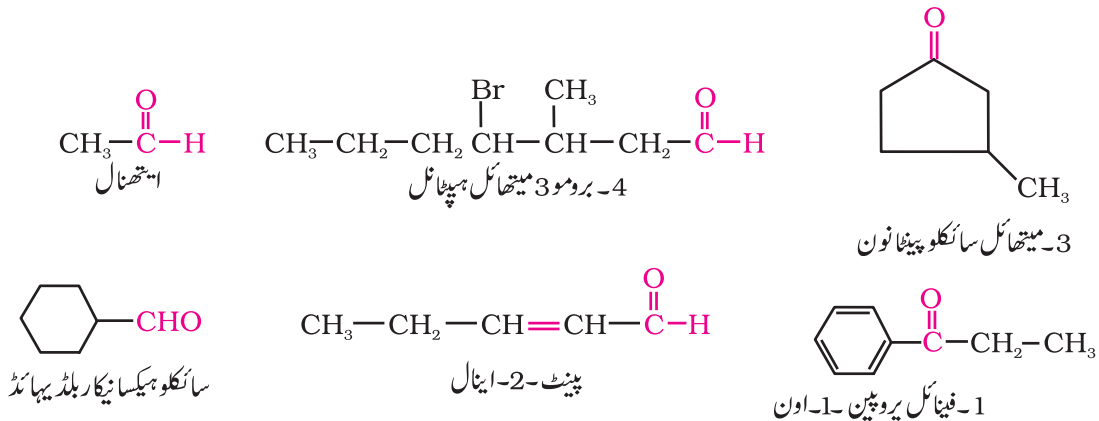
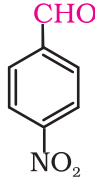
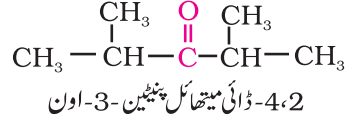
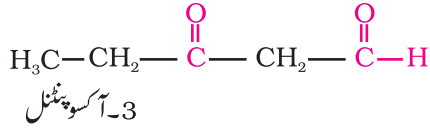
$C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$ 1۔ فینائل پروپین۔1۔اون

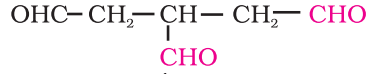
$$H_3C-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

3۔آکسوپنٹنل

$$CH_3-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3$$

2،4-ڈائی میتھائل پنٹین-3-اون

(بینزین حلقہ: اوپر CHO، نیچے NO_2)

4۔نائٹروبینزین کاربل ڈیہائڈ
یا
4۔نائٹروبینزل ڈیہائڈ

$$OHC-CH_2-\underset{CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$$

پروپین-1،2،3ٹرائی کاربل ڈیہائڈ

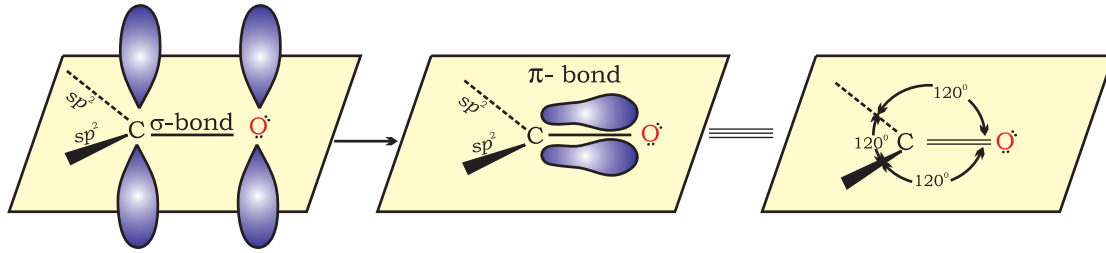
[نوٹ: سبھی الڈیہائڈ گروپوں کو یکساں طور پر ظاہر کرنے کے لیے مرکب کا نام مندرجہ بالا طریقے سے دیا جاتا ہے۔]

کچھ الڈیہائڈ اور کیٹون کے عام اور IUPAC نام جدول 12.1 میں دیے گئے ہیں۔

جدول 12.1 کچھ الڈیہائڈ اور کیٹون کے عام نام اور **IUPAC** نام

ساخت	عام نام	IUPAC نام
الڈیہائڈ		
HCHO	فارمل ڈیہائڈ	میتھنل
CH_3CHO	ایسٹیل ڈیہائڈ	ایتھنل
$(CH_3)_2CHCHO$	آئسو بیوٹائرل ڈیہائڈ	2-میتھائل پروپینل
(سائکلوہیکسین حلقہ: H_3C اور CHO)	γ-میتھائل سائکلوہیکسین کاربوڈیہائڈ	3-میتھائل سائکلوہیکسن کاربل ڈیہائڈ
$CH_3CH(OCH_3)CHO$	میتھاکسی پروپیونل ڈیہائڈ	2-میتھاکسی پروپینل
$CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$	ویلیرل ڈیہائڈ	پینٹینل
$CH_2=CHCHO$	ایکرولین	پروپ-2-اینل
(بینزین حلقہ: دو CHO)	پی ایچ تھل ڈیہائڈ	بینزین 1-،2-ڈائی کاربل ڈیہائڈ
(بینزین حلقہ: CHO اور Br)	m-بروموبینزل ڈیہائڈ	3-بروموبینزین کاربل ڈیہائڈ یا 3-بروموبینزین الڈیہائڈ
کیٹون		
$CH_3COCH_2CH_2CH_3$	میتھائل n-پروپائل کیٹون	پینٹین-2-اون
$(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$	ڈائی سوپروپائیل کیٹون	2،4-ڈائی میتھائل پینٹین-3-اون
(سائکلوہیکسین حلقہ: O اور CH_3)	α-میتھائل سائکلوہیکسین	2-میتھائل سائکلوہیکسانون
$(CH_3)_2C=CHCOCH_3$	میسیٹل آکسائڈ	4-میتھائل پنیٹ-3-این-2-اون

12.1.2 کاربونل گروپ کی ساخت (Structure of the Carbonyl Group)

کاربونل کاربن ایٹم sp^2 مخلوط شدہ ہوتا ہے اور تین سگما (σ) بانڈ بناتا ہے۔ کاربن کا چوتھا ویلنس الیکٹران اس کے p ارب‍ٹل میں ہی رہتا ہے اور آکسیجن کے p-ارب‍ٹل کے ساتھ منطبق ہو کر آکسیجن کے ساتھ π بانڈ بناتا ہے۔ اس کے ساتھ ساتھ آکسیجن میں بھی دو غیر بندشی الیکٹران جوڑے ہوتے ہیں۔ اس طرح کاربونل اور اس سے منسلک تین ایٹم ایک ہی مستوی میں ہوتے ہیں اور p-الیکٹران بادل اس مستوی کے اوپر اور نیچے ہوتا ہے۔ بانڈ زاویہ تقریباً 120° ہے جیسا کہ ٹرائی گونل کو پلینر ساخت سے متوقع ہے (شکل 12.1)۔

شکل 12.1 کاربونل گروپ کی تشکیل کے لیے ارب‍ٹل ڈائی گرام

کاربن کے مقابلے آکسیجن کی برقی منفیت زیادہ ہونے کی وجہ سے کاربن-آکسیجن ڈبل بانڈ تقطیب شدہ ہو جاتا ہے۔ اس طرح کاربونل کاربن الیکٹروفلک (لیوئس تیزاب) اور کاربونل آکسیجن نیوکلیوفلک (لیوئس اساس) مرکز ہے۔ کاربونل مرکبات حقیقی ڈائی پول مومنٹ کے حامل ہوتے ہیں اور ایتھر کے مقابلے قطبی ہوتے ہیں۔ کاربونل گروپ کی بہت زیادہ قطبیت کو گمک کی بنیاد پر واضح کیا جا سکتا ہے جس میں تعدیلی (A) اور دو قطبی (B) ساختیں شامل ہیں جیسا کہ دکھایا گیا ہے۔

O=C ⟷ O^-–C^+

(A) (B)

متن پر مبنی سوالات

12.1 مندرجہ ذیل مرکبات کی ساختیں لکھیے:

(i) α-میتھاکسی پروپایونل ڈیہائڈ (α-Methoxypropionaldehyde)

(ii) 3-ہائڈراکسی بیوٹانل (3-Hydroxybutanal)

(iii) 2-ہائڈراکسی سائکلوپینٹین کاربل ڈیہائڈ (2-Hydroxycyclopentane carbaldehyde)

(iv) 4-آکسوپینٹانل (4-Oxopentanal)

(v) ڈائی-سیکنڈری بیوٹائل کیٹون (Di-sec. butyl ketone)

(vi) 4-فلورو ایسیٹو فینان (4-Fluoroacetophenone)

12.2 الڈیہائڈ اور کیٹون کی تیاری (Preparation of Aldehydes and Ketones)

الڈیہائڈ اور کیٹون بنانے کے کچھ اہم طریقے مندرجہ ذیل ہیں:

12.2.1 الڈیہائڈ اور کیٹون کی تیاری (Preparation of Aldehydes and Ketones)

1. **الکوحل کی تکسید کے ذریعہ (By Oxidation of Alcohols)**

الڈیہائڈ اور کیٹون عام طور سے بالترتیب پرائمری اور سیکنڈری الکوحل کی تکسید کے ذریعہ تیار کیے جاتے ہیں (اکائی 11، کلاس XII)۔

2. **الکوحل کی نابیدگی کے ذریعہ (By Dehydrogenation of Alcohols)**

یہ طریقہ طیران پذیر الکوحل کے لیے موزوں ہے۔ اس طریقے میں الکوحل کے بخارات کو بھاری دھاتی وسیط (Cu یا Ag) کے اوپر سے گزارا جاتا ہے پرائمری اور سیکنڈری الکوحل بالترتیب الڈیہائڈ اور کیٹون بناتے ہیں (اکائی 11، کلاس XII)۔

3. **ہائڈرو کاربنوں سے (From Hydrocarbons)**

(i) **الکین کی اوزون پاشی کے ذریعہ (By ozonolysis of alkenes):** جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ الکین (Alkene) کی اوزون پاشی (Ozonolysis) زنک ڈسٹ اور پانی کے ساتھ تعامل کے ذریعہ کی جاتی ہے جس سے الڈیہائڈ، کیٹون یا دونوں کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے اس کا انحصار الکین (Alkene) کے سبسٹی ٹیوشن پیٹرن پر ہوتا ہے (اکائی 13، کلاس XI)۔

(ii) **الکائن کے ہائڈریشن سے (By hydration of alkynes):** H_2SO_4 اور $HgSO_4$ کی موجودگی میں ایتھائن میں پانی ملانے سے ایسیٹل ڈیہائڈ حاصل ہوتا ہے۔ باقی سبھی الکائن اس تعامل سے کیٹون بناتے ہیں (اکائی 13، کلاس XI)۔

12.2.2 الڈیہائڈ کی تیاری (Preparation of Aldehydes)

1. **ایسائل کلورائڈ (ایسڈ کلورائڈ) سے [From acyl chloride (acid chloride)]**

ایسائل کلورائڈ (ایسڈ کلورائڈ) پیلیڈیم یا بیریم سلفیٹ وسیط کے اوپر ہائڈروجینیٹڈ ہو جاتے ہیں۔ اس تعامل کو روسنمنڈ تحویل (Rosenmund Reduction) کہتے ہیں۔

$$C_6H_5COCl \xrightarrow[Pd-BaSO_4]{H_2} C_6H_5CHO$$

بینزوئل کلورائڈ → بینزل ڈیہائڈ

2. **نائٹرائل اور ایسٹر سے (From nitriles and esters)**

نائٹرائل، ہائڈروکلورک ایسڈ کی موجودگی میں اسٹینس کلورائڈ کے ساتھ تعامل کرکے نظیری imine میں تحویل ہو جاتے ہیں جو آب پاشیدگی کے نتیجے میں نظیری الڈیہائڈ بناتا ہے۔

$$RCN + SnCl_2 + HCl \longrightarrow RCH = NH \xrightarrow{H_3\overset{+}{O}} RCHO$$

یہ تعامل اسٹیفن تعامل کہلاتا ہے۔

متبادل طور پر نائٹرائل انتخابی طور پر ڈائی آئسو بیوٹائل ایلیومینیم ہائڈرائڈ (DIBAL-H) کے ذریعہ imines میں تحویل ہو جاتے ہیں جو آب پاشیدہ ہو کر الڈیہائڈ بناتے ہیں۔

$$RCN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} R\text{-}CHO$$

$$CH_3 - CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CN \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ AlH(i\text{-}Bu)_2} CH_3 - CH{=}CH\text{-}CH_2CH_2\text{-}CHO$$

اسی طرح، ایسٹر بھی DIBAL-H کے ساتھ تحویل ہو کر الڈیہائڈ بناتے ہیں۔

$$CH_3(CH_2)_9 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - OC_2H_5 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ DIBAL\text{-}H} CH_3(CH_2)_9 - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - H$$

.3 ہائڈرو کاربن سے (From Hydrocarbons)

ایرومیٹک الڈیہائڈ (بینزل ڈیہائڈ اور اس کے مشتق) مندرجہ ذیل طریقوں کے ذریعہ ایرومیٹک ہائڈروکاربنوں سے تیار کیے جاتے ہیں۔

(i) **میتھائل بینزین کی تکسید کے ذریعہ (By Oxidation of Methylbenzene):**
قوی تکسیدی ایجنٹ ٹولوئین اور اس کے مشتقوں کی بینزوئک ایسڈ میں تکسید کر دیتے ہیں۔ حالانکہ، الڈیہائڈ اسٹیج پر کسی مناسب ریجنٹ کا استعمال کر کے تکسید کو روکنا ممکن ہے۔ ریجنٹ میتھائل گروپ کو ایک انٹرمیڈئیٹ میں تبدیل کر دیتے ہیں جس کی مزید تکسید مشکل ہے۔ اس مقصد کے لیے مندرجہ ذیل طریقے بروئے کار لائے جاتے ہیں۔

(a) کرومل کلورائڈ (CrO_2Cl_2) کا استعمال: کرومل کلورائڈ، میتھائل گروپ کی کرومیم کمپلیکس میں تکسید کر دیتا ہے جو آب پاشیدگی کے ذریعہ نظیری بینزل ڈیہائڈ (Benzaldehyde) بناتا ہے۔

$$C_6H_5CH_3 + CrO_2Cl_2 \xrightarrow{CS_2} C_6H_5CH(OCrOHCl_2)_2 \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5CHO$$

ٹولوئین   کرومیم کمپلیکس   بینزل ڈیہائڈ

یہ تعامل ایٹارڈ تعامل (Etord reaction) کہلاتا ہے۔

(b) کرومک آکسائڈ (CrO_3) کا استعمال: ٹولوئین یا بدل شدہ ٹولوئین، ایسیٹک این ہائڈرائڈ میں کرومک آکسائڈ سے تعامل کر کے بینزائیلیڈین ڈائی ایسیٹیٹ (Benzylidene diacetate) میں تبدیل ہو جاتی ہے۔ بینزائیلیڈین ڈائی ایسیٹیٹ آبی ایسڈ کے ساتھ آب پاشیدہ ہو کر نظیری بینزل ڈیہائڈ بناتا ہے۔

$$C_6H_5CH_3 + CrO_3 + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{273\text{-}283K} C_6H_5CH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[\Delta]{H_3O^+} C_6H_5CHO$$

بینزل ڈیہائڈ

(ii) جانبی زنجیر کلورینیشن اور پھر آب پاشیدگی کے ذریعہ:

ٹولوئین کے جانبی زنجیر کلورینیشن سے بینزل کلورائڈ بنتا ہے جو ہائڈرولسس کے ذریعہ بینزل ڈیہائڈ بناتا ہے۔ یہ بینزل ڈیہائڈ بنانے کا تجارتی طریقہ ہے۔

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Cl_2/h\nu} C_6H_5CHCl_2 \xrightarrow[373\ K]{H_2O} C_6H_5CHO$$

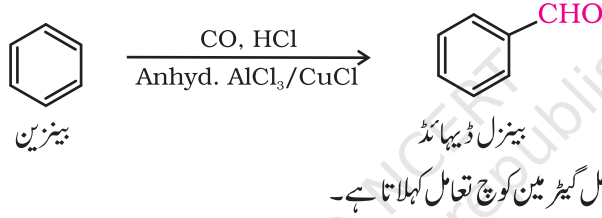
ٹولوئین — بینزل کلورائڈ — بینزل ڈیہائڈ

(iii) گیٹرمین – کوچ تعامل (By Gatterman - Koch reaction)

بینزین اور اس کے مشتق نابیدہ ایلیومینیم کلورائڈ یا کیوپرس کلورائڈ کی موجودگی میں کاربن مونوآکسائڈ سے تعامل کرکے بینزل ڈیہائڈ یا بدل بینزل ڈیہائڈ بناتے ہیں۔

$$C_6H_6 \xrightarrow[\text{Anhyd. } AlCl_3/CuCl]{CO,\ HCl} C_6H_5CHO$$

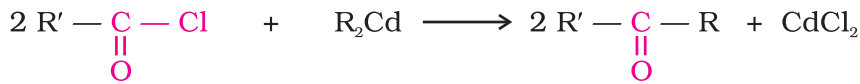
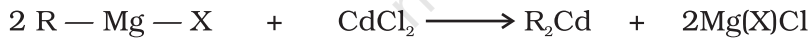
بینزین — بینزل ڈیہائڈ

یہ تعامل گیٹر مین کوچ تعامل کہلاتا ہے۔

12.2.3 کیٹون کی تیاری (Preparation of Ketones)

1. ایسائل کلورائڈ سے (From Acyl Chlorides)

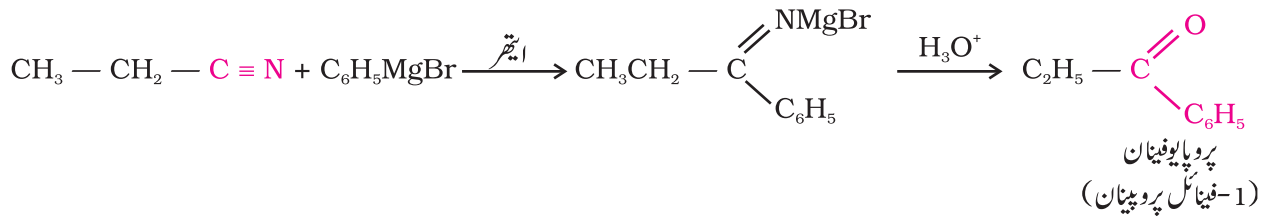
ایسائل کلورائڈ، ڈائی الکائل کیڈمیم (جسے گرگنارڈ ریجنٹ اور کیڈمیم کلورائڈ کے تعامل سے بنایا جاتا ہے) سے تعامل کرکے کیٹون بناتا ہے۔

$$2\ R - Mg - X + CdCl_2 \longrightarrow R_2Cd + 2Mg(X)Cl$$

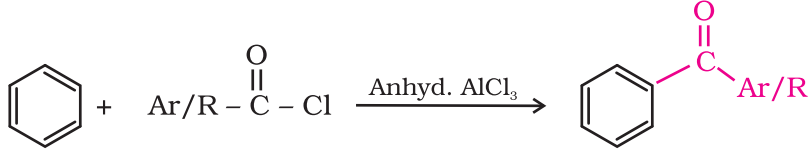
$$2\ R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - Cl + R_2Cd \longrightarrow 2\ R' - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R + CdCl_2$$

2. نائٹرائل سے (From Nitriles)

نائٹرائل کی گرگنارڈ ریجنٹ سے تعامل کے بعد آب پاشیدگی سے کیٹون حاصل ہوتے ہیں۔

$$CH_3 - CH_2 - C \equiv N + C_6H_5MgBr \xrightarrow{\text{ایتھر}} CH_3CH_2 - C(=NMgBr)(C_6H_5) \xrightarrow{H_3O^+} C_2H_5 - C(=O) - C_6H_5$$

پروپایوفینان
(1-فینائل پروپینان)

3. بینزین یا بدل شدہ بینزینس سے (From Benzene or Substituted Benzenes)

جب بینزین یا بدل شدہ بینزین کا نابیدہ ایلیومینیم کلورائڈ کی موجودگی میں ایسڈ کلورائڈ کے ساتھ تعامل کرایا جاتا ہے تو یہ نظیری کیٹون بناتی ہے۔ یہ تعامل فریڈل کرافٹس ایسائیلیشن (Friedal-Crafts acylation) تعامل کہلاتا ہے۔

$$C_6H_6 + Ar/R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow{\text{Anhyd. } AlCl_3} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Ar/R$$

مثال 12.1 مندرجہ ذیل تبدیلیوں کو انجام دینے کے لیے ریجنٹ کے نام بتائیے:

(i) ہیکسین-1-آل کو ہیکسانل میں (Hexan-1-ol to hexanal)

(ii) سائیکلو ہیکسنال کی سائیکلو ہیکسانون میں (Cyclohexanol to cyclohexanone)

(iii) p-فلوروٹولوئین کی p-فلوروبینزل ڈیہائڈ میں

(*p*-Fluorotoluene to *p*-fluorobenzaldehyde)

(iv) ایتھین نائٹرائل کی ایتھنال میں (Ethanenitrile to ethanal)

(v) ایلیل الکوحل کی پروپینل میں (Allyl alcohol to propenal)

(vi) بیوٹ-2-این کی ایتھنل میں (But-2-ene to ethanal)

حل

(i) $C_5H_5NH^+CrO_3Cl^-$(PCC) (ii) تیزابی میڈیم میں $K_2Cr_2O_7$

(iii) ایسیٹک این ہائڈرائڈ/1. CrO_2Cl_2-2. HOH کی موجودگی میں CrO_3

(iv) (ڈائی آئسو بیوٹائل) ایلیومینیم ہائڈرائڈ (DIBAL-H)

(v) PCC (vi) O_3/H_2O-Zn dust

متن پر مبنی سوالات

12.2 مندرجہ ذیل تعالات کے نتیجے میں بننے والے ماحصلات کی ساختیں لکھیے۔

(i) $C_6H_6 + C_2H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \xrightarrow[CS_2]{\text{Anhyd. } AlCl_3}$

(ii) $(C_6H_5CH_2)_2Cd + 2\ CH_3COCl \rightarrow$

(iii) $H_3C-C\equiv C-H \xrightarrow{Hg^{2+},\ H_2SO_4}$

(iv) $CH_3-C_6H_4-$ (p-xylene) $\xrightarrow[2.H_3O^+]{1.CrO_2Cl_2}$

12.3 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

الڈیہائڈ اور کیٹون کی طبیعی خصوصیات کو ذیل میں بیان کیا جارہا ہے۔
میتھنل (Methanal) کمرہ کے درجۂ حرارت پر گیس ہے۔ ایتھنل طیران پذیر رقیق ہے۔ دیگر الڈیہائڈ اور کیٹون کمرہ کے درجۂ حرارت پر رقیق یا ٹھوس ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون کے نقطۂ جوش ان کے مقابلہ کے سالماتی کمیت والے ہائڈروکاربن اور ایتھر سے زیادہ ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون میں کمزور سالماتی اتحاد کی وجہ سے ڈائی پول باہمی عمل اس کا سبب ہے۔ ان کے نقطۂ جوش یکساں سالماتی کمیت والے الکوحل کے مقابلے کم ہوتا ہے۔ انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش کی غیر موجودگی اس کا سبب ہے۔ ذیل میں سالماتی کمیت 58 اور 60 والے مرکبات کو ان کے نقطۂ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں رکھا گیا ہے۔

	Molecular Mass	b.p.(K)
n-بیوٹین (n-Butane)	58	273
میتھاکسی ایتھین (Methoxyethane)	60	281
پروپینل (Propanal)	58	322
ایسیٹون (Acetone)	58	329
پروپین-1-آل (Propan-1-ol)	60	370

الڈیہائڈ اور کیٹون کے زیریں ممبران جیسے میتھنل، ایتھنل اور پروپینون پانی میں سبھی تناسب میں حل پذیر ہیں کیونکہ یہ پانی کے ساتھ ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \overset{\delta^+}{C} = \overset{\delta^-}{O} \cdots\cdots \overset{\delta^+}{H} - \overset{\delta^-}{O} - \overset{\delta^+}{H} \cdots\cdots \overset{\delta^-}{O} = \overset{\delta^+}{C} < \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}$$

تاہم، الڈیہائڈ اور کیٹون کی حل پذیری الکائل زنجیر کی لمبائی میں اضافہ کے ساتھ ساتھ بڑھتی ہے۔ سبھی الڈیہائڈ اور کیٹون نامیاتی محلول جیسے بینزین، ایتھر، میتھانال، کلوروفارم وغیرہ میں حل پذیر ہیں۔ نچلے الڈیہائڈوں میں تیکھی بو آتی ہے جیسے جیسے سالمہ کے سائز میں اضافہ ہوتا ہے بو کم تیکھی ہوتی جاتی ہے اور وہ خوشبودار ہوتے جاتے ہیں۔ درحقیقت قدرتی طور پر پائے جانے والے کئی الڈیہائڈ اور کیٹون کا استعمال خوشبو اور مہک لانے والے ایجنٹ کے طور پر کیا جاتا ہے۔

مثال 12.2 مندرجہ ذیل مرکبات کو ان کے نقطۂ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

$CH_3CH_2CH_2CHO$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, H_5C_2-O-C_2H_5, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$

حل ان مرکبات کی سالماتی کمیتیں 72 سے 74 کی رینج میں ہیں کیونکہ صرف بیوٹین-1-آل کے سالمات بہت زیادہ انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش کی وجہ سے ایک دوسرے سے جڑے رہتے ہیں لہٰذا بیوٹین-1-آل

2019-20

کا نقطۂ جوش سب سے زیادہ ہے۔ بیوٹنل، ایتھاکسی ایتھین کے مقابلے زیادہ قطبی ہے۔ لہٰذا بیوٹنل میں انٹر سالماتی ڈائی پول- ڈائی پول قوت کشش زیادہ ہوتی ہے۔ n- پینٹین سالمات میں صرف کمزور وانڈروال قوتیں ہوتی ہیں۔ اس طرح دیے ہوئے مرکبات کے نقطۂ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب مندرجہ ذیل ہے:

$CH_3CH_2CH_2CH_3 < H_5C_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 < CH_3CH_2CH_2CHO < CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

متن پر مبنی سوالات

12.3 مندرجہ ذیل مرکبات کو ان کے نقطہ جوش کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے:

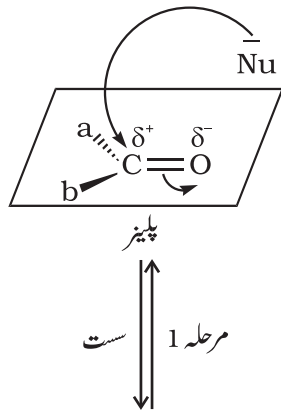
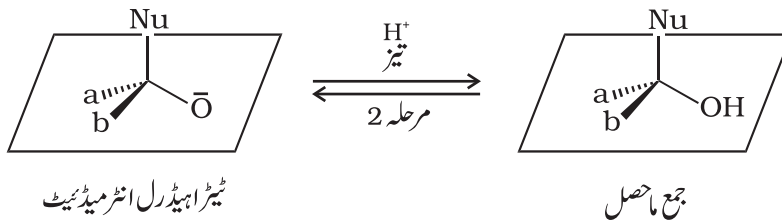
CH_3CHO, CH_3CH_2OH, CH_3OCH_3, $CH_3CH_2CH_3$

12.4 کیمیائی تعاملات (Chemical Reactions)

کیونکہ الڈیہائڈ اور کیٹون دونوں ہی کاربونل فنکشنل گروپ پر مشتمل ہوتے ہیں لہٰذا یہ یکساں کیمیائی تعاملات کو ظاہر کرتے ہیں۔

1. نیوکلیوفلک جمع تعاملات (Nucleophilic addition reactions)

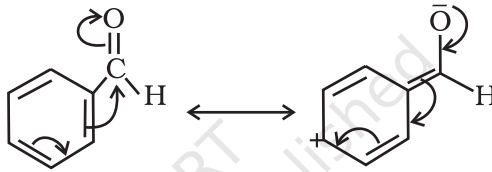
الیکٹروفلک جمع تعاملات کے برعکس الڈیہائڈ اور کیٹون نیوکلیوفلک جمع تعاملات کرتے ہیں۔

(i) نیوکلیوفلک جمع تعاملات کا میکانزم
(Mechanism of nucleophilic addition reactions)

ایک نیوکلیوفائل، قطبی کاربونل گروپ کے کاربن ایٹم پر کاربونل کاربن کے sp^2 مخلوط شدہ اربٹل کے مستوی کے تقریباً عمودی سمت سے حملہ کرتا ہے (شکل 12.2)۔ اس عمل میں کاربن کی مخلوطیت sp^2 سے sp^3 ہو جاتی ہے اور ٹیٹراہیڈرل الکوکسائڈ انٹرمیڈیٹ حاصل ہوتا ہے۔ یہ انٹرمیڈیٹ تعامل میڈیم سے پروٹان کو پکڑ لیتا ہے اور برقی تعدیلی ماحصل بناتا ہے۔ کل نتیجہ کاربن- آکسیجن ڈبل بانڈ پر Nu^- اور H^+ کی جمع کے طور پر حاصل ہوتا ہے جیسا کہ شکل 12.2 میں دکھایا گیا ہے۔

شکل 12.2 کاربونل کاربن پر نیوکلیوفلک حملہ

(ii) **تعاملیت** (Reactivity)

اسٹیرک (Steric) اور الیکٹرانک وجوہات کی بنا پر نیوکلیوفلک جمع تعاملات میں الڈیہائڈ کیٹون کے مقابلے زیادہ تعامل پذیر ہیں۔ اسٹیرک اعتبار سے کیٹون میں دو نسبتاً بڑے Substituent الڈیہائڈ (جس میں اس قسم کا صرف ایک Substituent ہوتا ہے) کے مقابلے کاربونل کاربن پر نیوکلیوفائل کو پہنچنے سے روکتا ہے۔ برقی اعتبار سے، الڈیہائڈ کیٹون کے مقابلے زیادہ تعامل پذیر ہیں کیونکہ دو الکائل گروپ الڈیہائڈ کے مقابلے کاربونل کی الیکٹروفلیسٹی (Electrophilicity) کو زیادہ کارگر طریقے سے کم کر دیتے ہیں۔

مثال 12.3 آپ کیا توقع کرتے ہیں کہ بینزل ڈیہائڈ، پروپینل کے مقابلے نیوکلیوفلک جمع تعاملات میں زیادہ تعامل پذیر ہے یا کم تعامل پذیر؟ اپنے جواب کی تشریح کیجیے۔

حل بینزل ڈیہائڈ کے کاربونل گروپ کا کاربن ایٹم پروپینل میں موجود کاربونل گروپ کے کاربن ایٹم کے مقابلے کم الیکٹروفلک ہے۔ بینزل ڈیہائڈ میں کاربونل گروپ کی قطبیت گمک کی وجہ سے کم ہو جاتی ہے جیسا کہ نیچے دکھایا گیا ہے اور اسی لیے یہ پروپینل کے مقابلے کم تعامل پذیر ہے۔

(iii) **نیوکلیوفلک جمع اور نیوفلک اخراجی تعاملات کی کچھ اہم مثالیں**

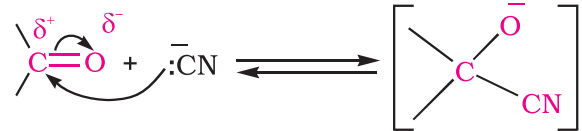
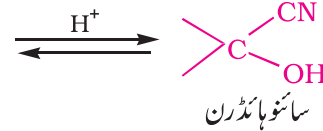
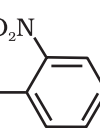
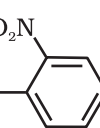
(a) ہائڈروجن سائنائڈ (HCN) کی جمع: الڈیہائڈ اور کیٹون ہائڈروجن سائنائڈ (HCN) سے تعامل کرکے سائنوہائڈرِن بناتے ہیں خالص HCN کے ساتھ یہ تعامل بہت آہستہ آہستہ ہوتا ہے۔ لہٰذا اسے اساس (Base) کے ذریعہ کیٹلائز کیا جاتا ہے اور حاصل ہونے والا سائنائڈ آین (CN^-) قوی نیوکلیوفائل ہونے کی وجہ سے کاربونل مرکبات کے ساتھ بآسانی جمع ہو جاتا ہے اور نظیری سائنوہائڈرِن بناتا ہے۔

$$HCN + OH^- \rightleftharpoons :\bar{C}N + H_2O$$

$$\overset{\delta^+}{>C}=\overset{\delta^-}{O} + :\bar{C}N \rightleftharpoons \left[>C<^{O^-}_{CN} \right] \xrightleftharpoons{H^+} >C<^{CN}_{OH}$$

ٹیٹراہیڈرل انٹرمیڈیئیٹ

سائنوہائڈرن

سائنوہائڈرن (Cyanohydrin) مفید تالیفی انٹرمیڈیئیٹ ہیں۔

(b) سوڈیم ہائڈروجن سلفائڈ کی جمع: سوڈیم ہائڈروجن سلفائٹ الڈیہائڈ اور کیٹون کے ساتھ جمع ہو کر جمعی ماحصلات بناتا ہے۔

$$>C=O + NaHSO_3 \rightleftharpoons >C<^{SO_3H}_{ONa} \xrightleftharpoons{\text{پروٹان منتقلی}} >C<^{OSO_2Na}_{OH}$$

بائی سلفائٹ جمع مرکب (قلمی)

اسٹیرک وجوہات کی بنا پر زیادہ تر الڈیہائڈ میں توازن دائیں طرف رہتا ہے اور زیادہ

ترکیٹون میں یہ بائیں طرف رہتا ہے۔ ہائڈروجن سلفائٹ مرکب پانی میں حل پذیر ہے اور ڈائی لیوٹ معدنی تیزاب یا القلی سے تعامل کرکے واپس اصل کاربونل مرکب میں تبدیل ہو جاتا ہے۔ لہٰذا یہ الڈیہائڈ کی علاحدگی اور تخلیص کے لیے مفید ہیں۔

(c) گرگنارڈ ریجنٹ کی جمع (Addition of Grignard reagents): (اکائی 11، کلاس XII ملاحظہ کیجیے)

(d) الکاحل کی جمع (Addition of alcohols): الڈیہائڈ، ہائڈروجن کلورائڈ کی موجودگی میں مونو ہائڈرک الکاحل کے ایک معادل (One equivalent) سے تعامل کرکے الکوکسی الکوحل انٹرمیڈئیٹ بناتے ہیں جو کہ ہیمی ایسیٹل (Hemiacetals) کہلاتے ہیں۔ یہ الکوحل کے ایک یا زیادہ سالمات سے مزید تعامل کرکے gem-ڈائی الکوکسی مرکب بناتے ہیں جو ایسیٹل (Acetal) کہلاتا ہے جیسا کہ تعامل میں دکھایا گیا ہے۔

$$R{-}CHO \underset{}{\overset{R'OH,\ HCl\ gas}{\rightleftharpoons}} \left[R{-}CH\begin{matrix}OR'\\OH\end{matrix}\right] \underset{H^+}{\overset{R'OH}{\rightleftharpoons}} R{-}CH\begin{matrix}OR'\\OR'\end{matrix} + H_2O$$

ہیمی ایسیٹل — ایسیٹل

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C{=}O + \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2OH\end{matrix} \underset{dil.\ HCl}{\overset{HCl\ gas}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>C\begin{matrix}O-CH_2\\|\\O-CH_2\end{matrix} + H_2O$$

ایتھائلین گلائی کول کیٹل

کیٹون ان حالات میں ایتھائلین گلائی کول سے تعامل کرکے سائیکلک ماحصلات بناتے ہیں جو کہ ایتھائلین گلائی کول کیٹل (Ethylene glycol ketal) کہلاتے ہیں۔

خشک ہائڈروجن کلورائڈ کاربونل مرکبات کی آکسیجن کو پروٹونیٹ کرتا ہے اور اس طرح کاربونل کاربن کی الیکٹروفیلسٹی میں اضافہ کرتا ہے اور ایتھائلین گلائی کول کے نیوکلیوفلک حملہ کو آسان کر دیتا ہے۔ ایسیٹل اور کیٹل آبی معدنی تیزابوں کے ساتھ آب پاشیدہ ہو کر بالترتیب نظیری الڈیہائڈ اور کیٹون بناتے ہیں۔

(e) امونیا اور اس کے مشتقوں کی جمع (Addition of ammonia and its derivatives):

نیوکلیوفائل جیسے امونیا اور اس کے مشتق $H_2N{-}Z$ الڈیہائڈ اور کیٹون کے کاربونل گروپ کے ساتھ جمع ہو جاتے ہیں۔ تعامل رجعتی (Reversible) ہے اور تیزاب کے ذریعہ کیٹلائز ہوتا ہے۔ توازن ماحصلات کی تشکیل کے موافق ہوتا ہے کیونکہ انٹرمیڈئیٹ کی فوری نابیدگی سے $>C=N-Z$ کی تشکیل ہوتی ہے۔

$$>C{=}O + H_2N{-}Z \rightleftharpoons \left[>C\begin{matrix}OH\\NHZ\end{matrix}\right] \longrightarrow >C{=}N{-}Z + H_2O$$

Z= ایلکل، ایرل، OH، NH_2، C_6H_5NH, $NHCONH_2$ وغیرہ۔

جدول 12.2 الڈیہائڈ اور کیٹون کے کچھ N-بدل مشتق (>C=N-Z)

ماحصل کا نام	کاربونل مشتق	ریجنٹ کا نام	Z
ایمین	$>C=NH$	امونیا	$-H$
بدل شدہ ایمین (شف اساس)	$>C=NR$	امین	$-R$
آکزائم	$>C=N-OH$	ہائڈراکسل امین	$-OH$
ہائڈرازون	$>C=N-NH_2$	ہائڈرازین	$-NH_2$
فنائل ہائڈرازون	$>C=N-NH-C_6H_5$	فنائل ہائڈرازین	$-HN-C_6H_5$
2،4-ڈائی نائٹروفنائل ہائڈرازون	$>C=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$	2،4-ڈائی نائٹروفنائل ہائڈرازین	$-HN-C_6H_3(NO_2)_2$
سیمی کاربازون	$>C=N-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$	سیمی کاربازائڈ	$-NH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-NH_2$

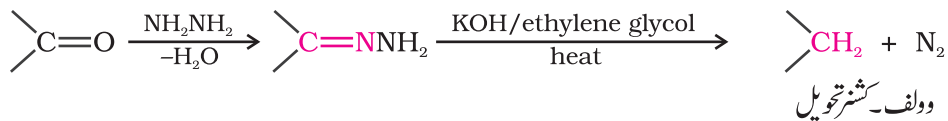
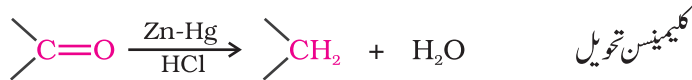
* 2،4-DNP مشتق زرد، نارنجی یا سرخ ٹھوس ہیں اور الڈیہائڈ نیز کیٹون کی صفت سازی میں مفید ہیں۔

2. تحویل (Reduction)

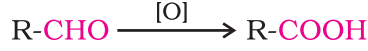
(i) **الکوحل میں تحویل:** الڈیہائڈ اور کیٹون کی سوڈیم اور بوروہائڈرائڈ ($NaBH_4$) یا لیتھیم ایلیومینیم ہائڈرائڈ ($LiAlH_4$) کے ذریعہ بالترتیب پرائمری اور سیکنڈری الکوحل میں تحویل ہو جاتی ہے۔ وسیطی ہائڈروجینیشن کے ذریعہ بھی بالترتیب پرائمری اور سیکنڈری الکوحل میں ان کی تحویل ہو جاتی ہے۔

(ii) **ہائڈروکاربن میں تحویل:** الڈیہائڈ اور کیٹون کے کاربونل گروپ کی زنک املغم اور مرتکز ہائڈروکلورک ایسڈ سے تعامل کرکے CH_2 گروپ میں تحویل ہو جاتی ہے [*کلیمنسن تحویل*] یا ہائڈرازین سے تعامل کرکے اور پھر ایتھائلین گلائی کول جیسے بہت زیادہ ابلتے ہوئے محلل میں پوٹاشیم ہائڈراکسائڈ کے ساتھ گرم کرکے CH_2 گروپ میں تحویل ہو جاتی ہے۔[*وولف-کشنر تحویل*]۔

$$>C=O \xrightarrow[HCl]{Zn-Hg} >CH_2 + H_2O$$
کلیمینسن تحویل

$$>C=O \xrightarrow[-H_2O]{NH_2NH_2} >C=NNH_2 \xrightarrow[heat]{KOH/ethylene\ glycol} >CH_2 + N_2$$
وولف-کشنر تحویل

3. تکسید (Oxidation)

الڈیہائڈ تکسید کے معاملے میں کیٹون سے مختلف ہیں۔ الڈیہائڈ عام تکسیدی ایجنٹ جیسے نائٹرک ایسڈ، پوٹاشیم پرمیگنیٹ، پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ وغیرہ کے ساتھ تعامل کرکے آسانی سے کاربوکسلک ایسڈ میں تکسید ہو جاتی ہیں۔ یہاں تک کہ معتدل تکسیدی ایجنٹ خاص طور سے ٹالن ریجنٹ اور فیہلنگ ریجنٹ بھی الڈیہائڈ کی تکسید کر دیتے ہیں۔

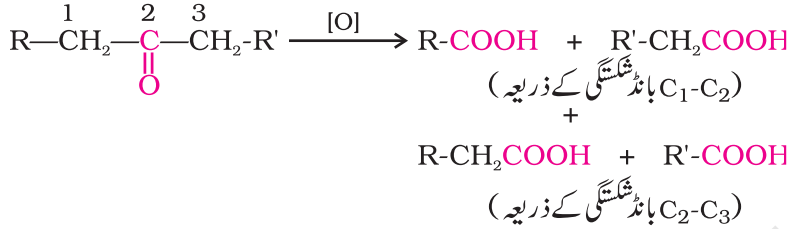
$$\text{R-CHO} \xrightarrow{[O]} \text{R-COOH}$$

کیٹون عام طور سے اونچے درجہ حرارت اور قوی تکسیدی ایجنٹ جیسے شدید حالات میں تکسید ہوتے ہیں۔ ان کی تکسید کاربن-کاربن بانڈ کی شکستگی پر مشتمل ہوتی ہے جو پدری کیٹون کے مقابلے کم کاربن ایٹموں والے کاربوکسلک ایسڈ فراہم کرتے ہیں۔

$$\text{R}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\underset{\text{O}}{\overset{2}{\underset{\|}{\text{C}}}}-\overset{3}{\text{CH}_2}\text{-R'} \xrightarrow{[O]} \text{R-COOH} + \text{R'-CH}_2\text{COOH}$$

(C₁-C₂ بانڈ شکستگی کے ذریعہ)

+

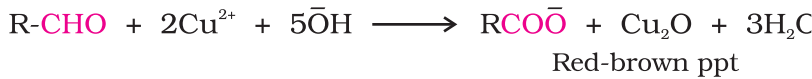
$$\text{R-CH}_2\text{COOH} + \text{R'-COOH}$$

(C₂-C₃ بانڈ شکستگی کے ذریعہ)

ذیل میں دیے گئے معتدل تکسیدی ایجنٹ کا استعمال الڈیہائڈ اور کیٹون کے درمیان فرق کرنے میں کیا جاتا ہے۔

(i) **ٹالنس ٹیسٹ (Tollen's Test)** : الڈیہائڈ کو تازہ بنے ہوئے امونکل سلور نائٹریٹ محلول (ٹالنس ریجنٹ) کے ساتھ گرم کرنے پر چمکدار سلور آئینہ (Silver mirror) حاصل ہوتا ہے (سلور دھات کے بننے کی وجہ سے)۔ الڈیہائڈ نظیری کاربوکسیلیٹ این آین میں تکسید ہو جاتے ہیں۔ تعامل قلوی میڈیم میں ہوتا ہے۔

$$\text{RCHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]^+ + 3\,\bar{\text{O}}\text{H} \longrightarrow \text{RCO}\bar{\text{O}} + 2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{NH}_3$$

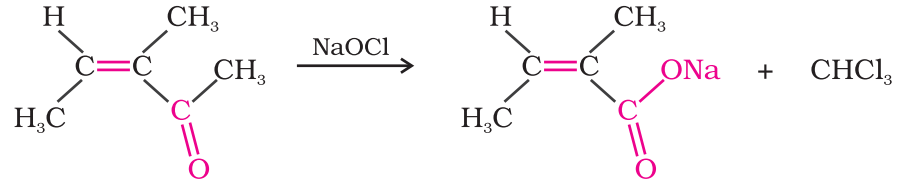
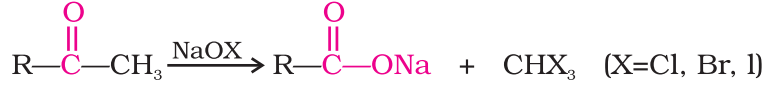
(ii) **فیہلنگ ٹیسٹ (Fehling's test)**: فیہلنگ ریجنٹ دو محلولوں پر مشتمل ہوتا ہے فیہلنگ محلول A اور فیہلنگ محلول B۔ فیہلنگ محلول A آبی کاپر سلفیٹ ہوتا ہے اور فیہلنگ محلول B قلوی سوڈیم پوٹاشیم ٹارٹیریٹ (Rochelle salt)۔ ٹیسٹ سے پہلے ان دونوں محلول کو مساوی مقدار میں ایک دوسرے کے ساتھ ملاتے ہیں۔ الڈیہائڈ کو فیہلنگ محلول کے ساتھ گرم کرنے پر گاجری بھورا رسوب بنتا ہے۔ الڈیہائڈ کی نظیری کاربوکسیلیٹ این آین میں تکسید ہو جاتی ہے ایرومیٹک الڈیہائڈ اس طرح کا ٹیسٹ نہیں دیتے۔

$$\text{R-CHO} + 2\text{Cu}^{2+} + 5\bar{\text{O}}\text{H} \longrightarrow \text{RCO}\bar{\text{O}} + \underset{\text{Red-brown ppt}}{\text{Cu}_2\text{O}} + 3\text{H}_2\text{O}$$

(iii) **ہیلوفارم تعامل کے ذریعہ میتھائل کیٹون کی تکسید** : الڈیہائڈ اور کیٹون میں کم از کم ایک میتھائل گروپ ہوتا ہے جو کاربونل ایٹم (میتھائل کیٹون) سے منسلک ہوتا ہے۔ یہ الڈیہائڈ اور کیٹون، سوڈیم ہائپوہیلائٹ کے ذریعہ تکسید ہو کر نظیری کاربوکسلک ایسڈوں کے سوڈیم نمک بناتے ہیں جن میں کاربونل مرکب کے مقابلے ایک کاربن ایٹم کم ہوتا ہے۔ میتھائل گروپ ہیلوفارم میں تبدیل ہو جاتا ہے۔ اگر سالمہ میں کاربن-کاربن ڈبل موجود ہے تو یہ تکسید اسے متاثر نہیں کرتی۔

سوڈیم ہائپو آیوڈائٹ کے ساتھ آیوڈو فارم کے تعامل کا استعمال CH_3CO گروپ یا $CH_3CH(OH)$ گروپ کی شناخت میں کیا جاتا ہے جو تکسید کے نتیجے میں CH_3CO گروپ بناتا ہے۔

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{NaOX} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CHX_3 \quad (X=Cl, Br, I)$$

$$(H)(H_3C)C{=}C(CH_3)-CO-CH_3 \xrightarrow{NaOCl} (H)(H_3C)C{=}C(CH_3)-CO-ONa + CHCl_3$$

مثال 12.4

ایک نامیاتی مرکب (A) جس کا سالماتی فارمولہ C_8H_8O ہے 2, 4-DNP کے ساتھ نارنجی سرخ رسوب بناتا ہے اور سوڈیم ہائڈرا کسائڈ کی موجودگی میں آیوڈین کے ساتھ گرم کرنے پر زرد رسوب بناتا ہے۔ یہ نہ تو ٹالنس یا فہلنگ ریجنٹ کی تحویل کرتا ہے اور نہ ہی برومین واٹر یا بیئر ریجنٹ (Baeyer's Reagent) کا رنگ اڑاتا ہے۔ کرومک ایسڈ کے ساتھ تکسید ہوکر کاربوکسلک ایسڈ (B) بناتا ہے جس کا سالماتی فارمولہ $C_7H_6O_2$ ہے۔ مرکب (A) اور (B) کی شناخت کیجیے اور ملوث تعاملات کی تشریح کیجیے۔

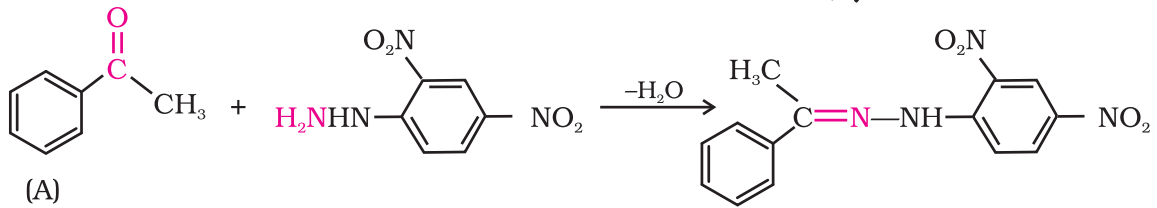
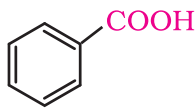
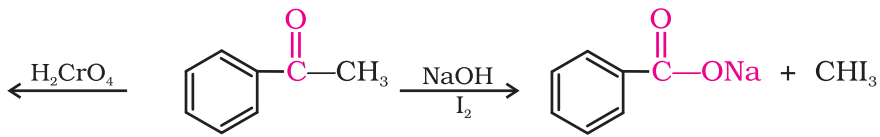
حل

(A) مرکب 2,4-DNP مشتق کی تشکیل کرتا ہے۔ لہٰذا یہ الڈیہائڈ یا کیٹون ہے۔ (A) آیوڈوفارم ٹیسٹ نہیں دیتا اس لیے یہ میتھائل کیٹون ہونا چاہیے کیونکہ یہ ٹالنس یا فیہلنگ ریجنٹ کی تحویل نہیں کرتا لہٰذا (A) لازمی طور پر کیٹون ہے۔ A کا سالماتی فارمولہ اونچے درجہ کی غیر سیری (High degree of unsaturation) ظاہر کرتا ہے اور یہ برومین واٹر اور بیئر ریجنٹ کا رنگ بھی نہیں اڑاتا۔ اس سے ایرومیٹک رنگ کے باعث غیر سیری کی موجودگی ظاہر ہوتی ہے۔

مرکب (B) کیٹون کا تکسیدی ماحصل ہونے کی وجہ سے کاربوکسلک ایسڈ ہونا چاہیے۔ (B) کا سالماتی فارمولہ یہ ظاہر کرتا ہے کہ یہ بینزوئک ایسڈ ہونا چاہیے اور اس لیے مرکب (A) مونو بدل ایرومیٹک میتھائل کیٹون ہونا چاہیے۔ (A) کا سالماتی فارمولہ یہ ظاہر کرتا ہے کہ یہ فینائل میتھائل کیٹون (ایسیٹو فینان) ہونا چاہیے۔ تعاملات ذیل میں دیے گئے ہیں۔

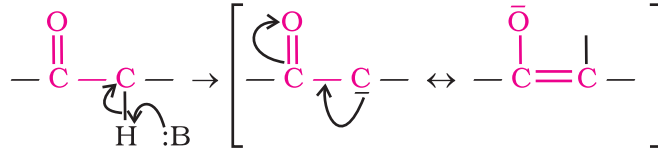
$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 + H_2NHN-C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{-H_2O} (C_6H_5)(H_3C)C{=}N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$$

(A) C_8H_8O — 2،4 ڈائی نائٹروفنائل ہائڈرازین — 2,4-DNP مشتق

$$\underset{\substack{(B)\\C_7H_6O_2}}{C_6H_5COOH} \xleftarrow{H_2CrO_4} \underset{(A)}{C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3} \xrightarrow[I_2]{NaOH} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-ONa + CHI_3$$

4. a-هائڈروجن کی وجہ سے تعاملات (Reactions due to a-hydrogen)

الڈیہائڈ اور کیٹون کی α-ہائڈروجن کی تیزابیت: الڈیہائڈ اور کیٹون، α-ہائڈروجن کی تیزابی نوعیت کی وجہ سے متعدد تعاملات انجام دیتے ہیں۔

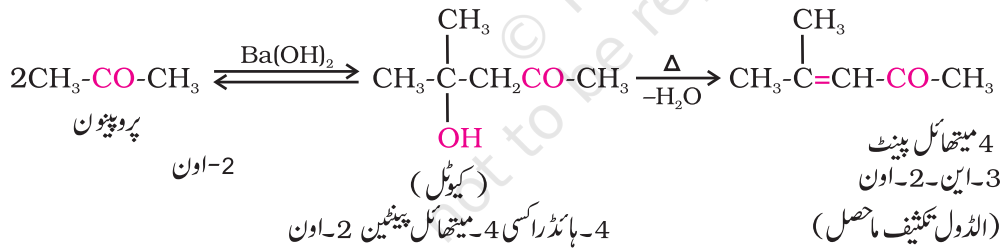
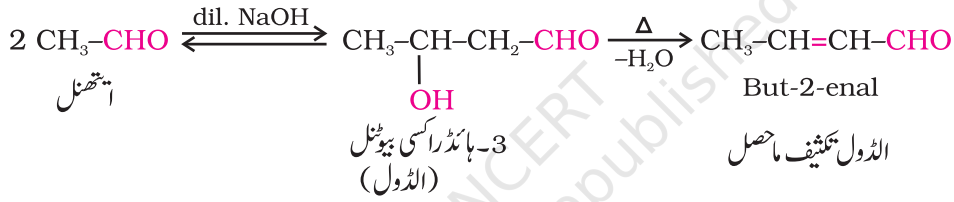
کاربونل مرکبات کے α-ہائڈروجن ایٹموں کی تیزابیت کاربونل گروپ کے قوی الیکٹران وِدڈرائنگ اثر اور جفتہ اساس کے گمک استحکام کی وجہ سے ہے۔

$$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H\ \ :B}{\overset{|}{C}}- \rightarrow \left[-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{|}{\underset{-}{C}}- \leftrightarrow -\overset{\bar{O}}{\overset{|}{C}}=\overset{|}{C}-\right]$$

(i) **الڈول تکثیف (Aldol condensation):** کم از کم ایک α-ہائڈروجن والے الڈیہائڈ اور کیٹون وسیط کے طور پر ڈائی لیوٹ القلی کی موجودگی میں تعامل کر کے بالترتیب β-ہائڈراکسی الڈیہائڈ (Aldol) یا β-ہائڈراکسی کیٹون (Ketol) بناتے ہیں۔ یہ **تعامل الڈول تعامل** (Aldol Reaction) کہلاتا ہے۔

$$2\,CH_3-CHO \underset{}{\overset{dil.\ NaOH}{\rightleftharpoons}} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3-CH=CH-CHO$$

ایتھنل — 3-ہائڈراکسی بیوٹنل (الڈول) — But-2-enal الڈول تکثیف ماحصل

$$2CH_3-CO-CH_3 \overset{Ba(OH)_2}{\rightleftharpoons} CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2CO-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} CH_3-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CO-CH_3$$

پروپینون 2-اون — (کیٹول) 4-ہائڈراکسی 4-میتھائل پینٹین 2-اون — 4 میتھائل پینٹ 3-این-2-اون (الڈول تکثیف ماحصل)

الڈول نام ماحصلات میں موجود دو فنکشنل گروپ الڈیہائڈ اور الکوحل کے ناموں سے اخذ کیا گیا ہے۔ الڈول اور کیٹول بہت تیزی سے پانی کو خارج کر کے α، β غیر سیر شدہ کاربونل مرکبات بناتے ہیں جو کہ الڈول تکثیف ماحصلات ہیں اور **تعامل الڈول تکثیف** (Aldol cendensation) کہلاتا ہے۔ حالانکہ کیٹون سے کیٹول (Ketols) حاصل ہوتے ہیں (ایسے مرکبات جو کیٹو اور الکوحل گروپوں پر مشتمل ہوتے ہیں) پھر بھی کیٹون کے تعامل کے لیے آج بھی عام نام الڈول تکثیف ہی مروج ہے کیونکہ یہ تعاملات الڈیہائڈ کے مشابہ ہیں۔

(ii) **کراس الڈول تکثیف (Cross aldol condensation):** جب الڈول تکثیف کا عمل دو مختلف الڈیہائڈ اور/ یا کیٹون کے درمیان ہوتا ہے تو یہ کراس الڈول تکثیف کہلاتا ہے۔ اگر دونوں

میں α ہائڈروجن ایٹم موجود ہیں تو چار ماحصلات کا آمیزہ حاصل ہوتا ہے۔ ذیل میں ایتھنل اور پروپینل کے آمیزہ کے الڈول تعامل سے اس کی وضاحت کی گئی ہے۔

$$CH_3CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow[2.\ \Delta]{1.\ NaOH} CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + CH_3CH_2\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}CHO$$

بیوٹ-2-اینل
ایتھنل کے دو سالمات سے

2-میتھائل پینٹ-2-اینل
پروپینل کے دو سالمات سے

سادہ یا ازخود الڈول ماحصلات

+

$$CH_3\text{-}CH{=}C(CH_3)\text{-}CHO + CH_3CH_2\text{-}CH{=}CHCHO$$

2-میتھائل بیوٹ-2-اینل　　　پینٹ-2-اینل

ایتھنل کے ایک سالمہ سے اور پروپینل کے ایک سالمہ سے

کراس الڈول ماحصلات

$$C_6H_5\text{-}CHO + C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow[293\ K]{OH^-} C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$$

3،1-ڈائی فنائل پروپ-2-این-1-اون
(بینزل ایسیٹو فینان)
(اہم ماحصل)

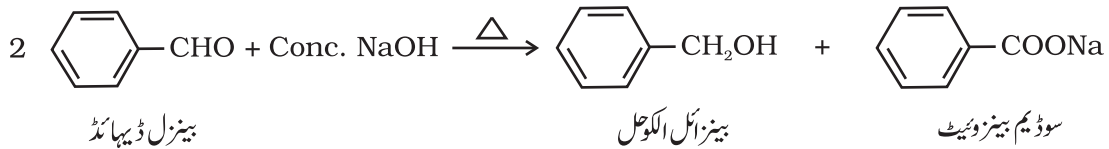
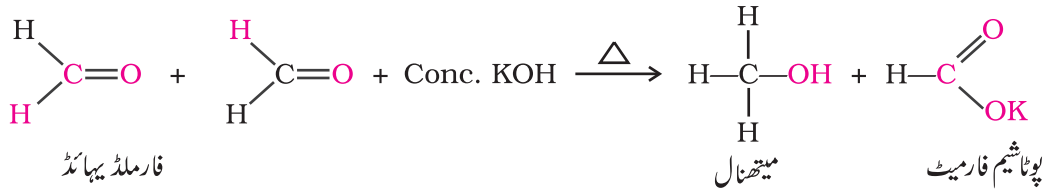
.5 دیگر تعاملات (Other reactions)

(i) کینیزارو تعامل (Cannizzaro reaction): وہ الڈیہائڈ جن میں α-ہائڈروجن ایٹم نہیں ہوتا مرتکز القلی کے ساتھ ازخود تکسید یا تحویل (Disproportionation) تعامل انجام دیتے ہیں۔ اس تعامل میں الڈیہائڈ کے ایک سالمہ کی الکوحل میں تحویل ہوتی ہے اور دوسرے سالمہ کی کاربوکسلک ایسڈ نمک میں تکسید ہوتی ہے۔

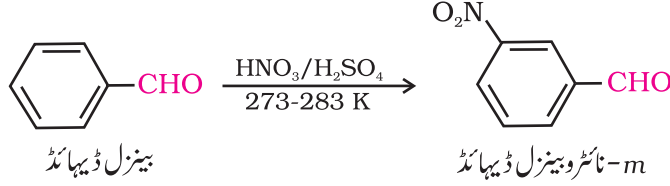
$$HCHO + HCHO + \text{Conc. KOH} \xrightarrow{\Delta} H\text{-}CH_2\text{-}OH + H\text{-}COOK$$

فارملڈ یہائڈ　　　میتھنال　　　پوٹاشیم فارمیٹ

$$2\ C_6H_5\text{-}CHO + \text{Conc. NaOH} \xrightarrow{\Delta} C_6H_5\text{-}CH_2OH + C_6H_5\text{-}COONa$$

بینزل ڈیہائڈ　　　بینزائل الکوحل　　　سوڈیم بینزوئیٹ

(ii) الیکٹروفلک بدل تعامل (Electrophilic substitution reaction): ایرومیٹک الڈیہائڈ اور کیٹون اس رِنگ پر الیکٹروفلک بدل تعامل کرتے ہیں جس میں کاربونل گروپ ڈی ایکٹیویٹنگ اور میٹا ڈائریکٹنگ گروپ کے طور پر کام کرتا ہے۔

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[273\text{-}283\ K]{HNO_3/H_2SO_4} m\text{-}O_2NC_6H_4CHO$$

بینزل ڈیہائڈ → m-نائٹروبینزل ڈیہائڈ

متن پر مبنی سوالات

12.4 مندرجہ ذیل مرکبات کو نیوکلیوفلک بدل تعاملات میں ان کی تعاملیت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

(i) ایتھنل، پروپینل، پروپینون، بیوٹینون

(ii) بینزل ڈیہائڈ، p-ٹولوالڈیہائڈ، p-نائٹروبینزل ڈیہائڈ، ایسیٹو فینون

اشارہ: اسٹیرک اثر اور الیکٹرانک اثر پر غور کیجیے۔

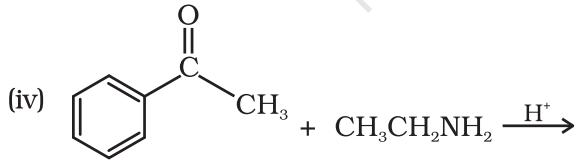
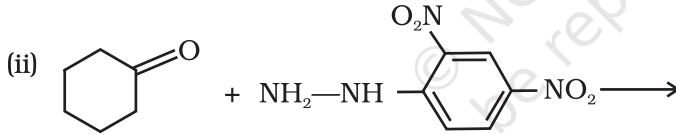
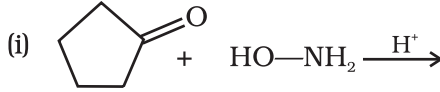
12.5 مندرجہ ذیل تعاملات کے ماحصلات کی پیشین گوئی کیجیے۔

(i) Cyclopentanone + $HO\text{—}NH_2 \xrightarrow{H^+}$

(ii) Cyclohexanone + $NH_2\text{—}NH\text{—}C_6H_3(NO_2)_2$ (2,4-dinitrophenyl) $\longrightarrow$

(iii) $R\text{-}CH{=}CH\text{-}CHO + NH_2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH\text{-}NH_2 \xrightarrow{H^+}$

(iv) $C_6H_5\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}CH_3 + CH_3CH_2NH_2 \xrightarrow{H^+}$

12.5 الڈیہائڈ اور کیٹون کا استعمال (Uses of Aldehydes and Ketones)

کیمیائی صنعت میں الڈیہائڈ اور کیٹون کا استعمال بحیثیت محلل اور دیگر ماحصلات کی تالیف کے لیے ابتدائی مادوں یا ریجنٹ کے طور پر کیا جاتا ہے۔ فارملڈ یہائڈ جسے فارملین (40%) محلول کے نام سے جانا جاتا ہے۔ حیاتیاتی اسپیسی مین کو محفوظ رکھنے کے کام میں آتا ہے۔ اس کا استعمال (فینال - فارملڈ یہائڈ ریزن)، یوریا - فارملڈ یہائڈ گلو اور دیگر پالیمرک ماحصلات بنانے میں کیا جاتا ہے۔ ایسیٹل ڈیہائڈ کا استعمال ایسیٹک ایسڈ، ایتھائل ایسیٹیٹ، ونائل ایسیٹیٹ، پالیمر اور دوائیں بنانے کے لیے ابتدائی مادوں کے طور پر کیا جاتا ہے۔ بینزل ڈیہائڈ کا استعمال پرفیوم اور

رنگ بنانے والی صنعتوں میں کیا جاتا ہے۔ ایسیٹون اور ایتھائل میتھائل کیٹون عام صنعتی محلل ہیں۔ کئی الڈیہائڈ اور کیٹون جیسے بیوٹائرل ڈیہائڈ، ونیلین (Vanillin)، ایسیٹو فینون کیمفر (کافور) وغیرہ اپنی خوشبوؤں اور مہک کے لیے جانے جاتے ہیں۔

کاربوکسلک ایسڈ (Carboxylic Acid)

کاربوکسل فنکشنل گروپ COOH– پر مشتمل کاربن کے مرکبات کاربوکسلک ایسڈ کہلاتے ہیں۔ کاربوکسل گروپ، ہائڈراکسل گروپ سے منسلک کاربونل گروپ پر مشتمل ہوتا ہے اسی لیے اس کا نام کاربوکسل (Carboxyl) ہے۔ کاربوکسلک ایسڈ ایلیفیٹک (RCOOH) یا ایرومیٹک (ArCOOH) ہوسکتا ہے جس کا انحصار اس بات پر ہے کہ کاربوکسلک کاربن سے الکائل منسلک ہے یا ایرائل۔ قدرتی ماحول میں کاربوکسلک ایسڈ بہت بڑی مقدار میں پائے جاتے ہیں۔ ایلیفیٹک کاربوکسلک ایسڈوں کے بڑے ممبران (C_{12} – C_{18}) **فیٹی ایسڈ** (Fatty Acid) کہلاتے ہیں جو قدرتی چربیوں میں گلسرال کے ایسٹر کے طور پر پائے جاتے ہیں۔ کاربوکسلک ایسڈ دیگر کئی اہم نامیاتی مرکبات جیسے این ہائڈرائڈ، ایسٹر، ایسڈ، کلورائڈ، ایمائڈ وغیرہ کے لیے ابتدائی مادوں کے طور پر کام کرتے ہیں۔

12.6 کاربوکسل گروپ کا تسمیہ اور ساخت (Nomenclature and Structure of Carboxyl Group)

12.6.1 تسمیہ (Nomenclature)

کاربوکسلک ایسڈ کیونکہ قدرتی ماحول سے حاصل کیے جانے والے قدیم ترین نامیاتی مرکبات میں سے ہیں اس لیے ان کی ایک بہت بڑی تعداد اپنے عام ناموں سے جانی جاتی ہے۔ ان کے عام نام لاحقہ *ic*– ایسڈ پر ختم ہوتے ہیں اور ان کے قدرتی ماخذ کے یونانی یا لاطینی ناموں سے اخذ کیے گئے ہیں۔ مثال کے طور پر فارمک ایسڈ (HCOOH) کو سب سے پہلے لال چیونٹیوں سے حاصل کیا گیا تھا (لاطینی زبان میں *Formica* کا مطلب ہے چیونٹی)، ایسیٹک ایسڈ (CH_3COOH) کو سرکہ سے (لاطینی زبان میں *Acetum* کا مطلب ہے سرکا) بیوٹائرک ایسڈ ($CH_3CH_2CH_2COOH$) کو بدبودار مکھن سے (لاطینی میں *Butyrum* کا مطلب ہے مکھن) حاصل کیا گیا تھا۔

IUPAC نظام میں ایلیفیٹک کاربوکسلک ایسڈوں کے نام نظیری الکین (Alkane) کے نام کے آخر میں *e* کی جگہ oic acid لگا کر رکھا جاتا ہے۔ کاربن زنجیر میں کاربوکسلک کاربن کو 1 نمبر دیا جاتا ہے۔ ایک سے زیادہ کاربوکسل گروپ پر مشتمل مرکبات کے نام میں الکین کے e کو برقرار رکھا جاتا ہے۔ کاربوکسل گروپوں کو oic میں ضربی سابقہ di، tri وغیرہ لگا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ COOH– گروپ کے مقام کو ضربی سابقہ سے پہلے عربی عدد یہ لگا کر ظاہر کیا جاتا ہے۔ کچھ کاربوکسلک ایسڈوں کے عام اور IUPAC نام جدول 12.3 میں دیے گئے ہیں۔

جدول 12.3 کچھ کاربوکسلک ایسڈوں کے نام اور ساختیں

IUPAC نام	عام نام	ساخت
میتھانوئک ایسڈ	فارمک ایسڈ	$HCOOH$
ایتھانوئک ایسڈ	ایسیٹک ایسڈ	CH_3COOH
پروپینائک ایسڈ	پروپائنک ایسڈ	CH_3CH_2COOH
بیوٹانوئک ایسڈ	بیوٹائرک ایسڈ	$CH_3CH_2CH_2COOH$
2-میتھائل پروپینائک ایسڈ	آئسو بیوٹائرک ایسڈ	$(CH_3)_2CHCOOH$
ایتھین ڈائی اوئک ایسڈ	آگزیلک ایسڈ	$HOOC\text{-}COOH$
پروپین ڈائی اوئک ایسڈ	میلونک ایسڈ	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH$
بیوٹین ڈائی اوئک ایسڈ	سکینک ایسڈ	$HOOC\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH$
پینٹین ڈائی اوئک ایسڈ	گلوٹیرک ایسڈ	$HOOC\text{-}(CH_2)_3\text{-}COOH$
ہیکسین ڈائی اوئک ایسڈ	ایڈیپک ایسڈ	$HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$
پروپین 1،2،3 ٹرائی کاربوکسلک ایسڈ	ٹرائی کاربلیک ایسڈ یا کاربلیک ایسڈ	$HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH(COOH)\text{-}CH_2\text{-}COOH$
بینزین کاربوکسلک ایسڈ (بینزوئک ایسڈ)	بینزوئک ایسڈ	$C_6H_5\text{—}COOH$
2-فینائل ایتھانوئک ایسڈ	فنائل ایسٹک ایسڈ	$C_6H_5\text{—}CH_2COOH$
بینزین-1 2-ڈائی کاربوکسلک ایسڈ	پی ایچ تھیلک ایسڈ	$C_6H_4(COOH)_2$ (COOH, COOH)

12.6.2 کاربوکسل گروپ کی ساخت (Structure of Carboxylic Group)

کاربوکسلک ایسڈوں میں کاربوکسل کاربن کے بانڈ ایک مستوی میں ہوتے ہیں اور 120° پر ایک دوسرے سے علاحدہ رہتے ہیں۔ کاربوکسلک کاربن ممکنہ گمک ساختوں کی وجہ سے کاربونل کاربن کے مقابلے کم الیکٹروفلک ہوتا ہے۔

$$-C(=O)-\ddot{O}-H \longleftrightarrow -\overset{+}{C}(-\bar{O})-\ddot{O}-H \longleftrightarrow -C(-\bar{O})=\overset{+}{\ddot{O}}-H$$

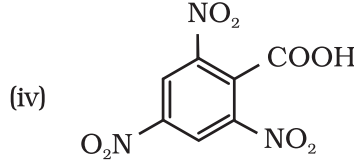
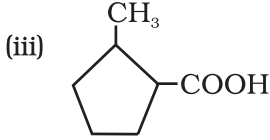
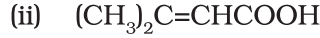
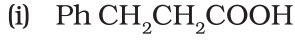
متن پر مبنی سوالات

12.6 مندرجہ ذیل مرکبات کے IUPAC نام لکھیے۔

(i) $Ph\ CH_2CH_2COOH$ (ii) $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$

(iii) 2-methylcyclopentane carboxylic acid structure: cyclopentane ring with CH_3 and $COOH$ on adjacent carbons

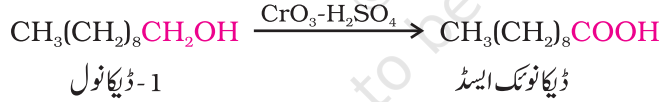
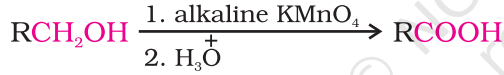
(iv) benzene ring with $COOH$, NO_2 groups on either side of it, and O_2N para to the $COOH$

12.7 کاربوکسلک ایسڈوں کو بنانے کے طریقے (Methods of Preparation of Carboxylic Acids)

کاربوکسلک ایسڈوں کی تیاری کے کچھ اہم طریقے مندرجہ ذیل ہیں:

1. پرائمری الکوحل اور الڈیہائڈ سے (From primary alcohols and aldehydes)

پرائمری الکحل، تعدیلی، تیزابی یا قلوی میڈیا میں پوٹاشیم پرمینگنیٹ $(KMnO_4)$ جیسے عام تکسیدی ایجنٹ کے ساتھ یا تیزابی میڈیا میں پوٹاشیم ڈائی کرومیٹ $(K_2Cr_2O_7)$ اور کرومیم ٹرائی آکسائڈ (CrO_3) کے ساتھ بآسانی کاربوکسلک ایسڈوں میں تکسید ہو جاتے ہیں۔

$$RCH_2OH \xrightarrow[\text{2. } H_3\overset{+}{O}]{\text{1. alkaline } KMnO_4} RCOOH$$

$$\underset{\text{1-ڈیکانول}}{CH_3(CH_2)_8CH_2OH} \xrightarrow{CrO_3\text{-}H_2SO_4} \underset{\text{ڈیکانوئک ایسڈ}}{CH_3(CH_2)_8COOH}$$

کاربوکسلک ایسڈوں کو معتدل تکسیدی ایجنٹ کا استعمال کر کے الڈیہائڈ سے بھی تیار کیا جاتا ہے (سیکشن 12.4)۔

2. الکائل بینزین سے (From alkylbenzenes)

ایرومیٹک کاربوکسلک ایسڈوں کو کرومک ایسڈ یا تیزابی یا قلوی پوٹاشیم پرمینگنیٹ کے ساتھ الکائل بینزین کی شدید تکسید کے ذریعہ تیار کیا جاسکتا ہے۔ جانبی زنجیر لمبائی کے بلا لحاظ مکمل طور پر کاربوکسل گروپ میں تکسید ہو جاتی ہے۔ پرائمری اور سیکنڈری الکائل گروپ کی تکسید اسی انداز سے ہوتی ہے جبکہ ٹرشری گروپ بلا متاثر رہتے ہیں۔ مناسب طریقے سے بدل شدہ الکین (Substituted alkenes) کی بھی ان تکسیدی ایجنٹ کے ساتھ کاربوکسلک ایسڈوں میں تکسیدی ہو جاتی ہے (اکائی 13، کلاس XI ملاحظہ کیجیے)۔

$$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{Heat}]{KMnO_4\text{-}KOH} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$$

بینزوئک ایسڈ

$$C_6H_5CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4\text{-}KOH} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$$

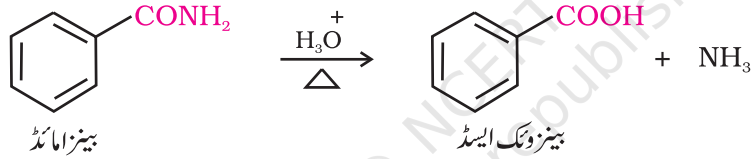
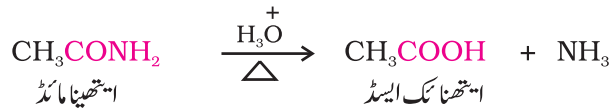
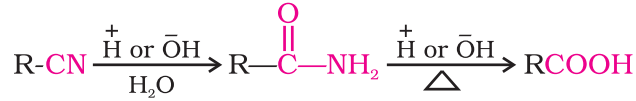
بینزوئک ایسڈ

3. نائٹرائل اور ایمائڈ کے ذریعہ (From nitriles and amides)

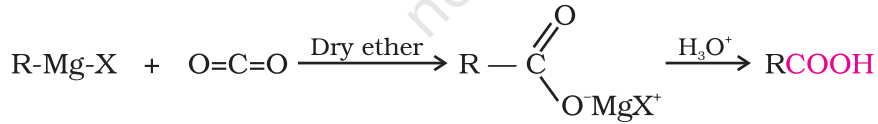
نائٹرائلس (Nitriles) H^+ اور OH^- (بطور وسیط) کی موجودگی میں پہلے ایمائڈ اور پھر ایسڈ میں آب پاشیدہ ہو جاتے ہیں۔ ایمائڈ اسٹیج پر تعامل کو روکنے کے لیے معتدل تعاملی حالات کا استعمال کیا جاتا ہے۔

$$R\text{-}CN \xrightarrow[H_2O]{\overset{+}{H} \text{ or } \overset{-}{O}H} R\text{—}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{—}NH_2 \xrightarrow[\Delta]{\overset{+}{H} \text{ or } \overset{-}{O}H} RCOOH$$

$$\underset{\text{ایتھینامائڈ}}{CH_3CONH_2} \xrightarrow[\Delta]{H_3\overset{+}{O}} \underset{\text{ایتھنائک ایسڈ}}{CH_3COOH} + NH_3$$

$$\underset{\text{بینزامائڈ}}{C_6H_5CONH_2} \xrightarrow[\Delta]{H_3\overset{+}{O}} \underset{\text{بینزوئک ایسڈ}}{C_6H_5COOH} + NH_3$$

4. گرگنارڈ ریجنٹ سے (From Grignard reagents)

گرگنارڈ ریجنٹ کاربن ڈائی آکسائڈ (خشک برف) سے تعامل کر کے کاربوکسلک ایسڈوں کے نمک بناتے ہیں جو معدنی تیزاب کے ساتھ تیزابی بنانے پر نظیری کاربوکسلک ایسڈ بناتے ہیں۔

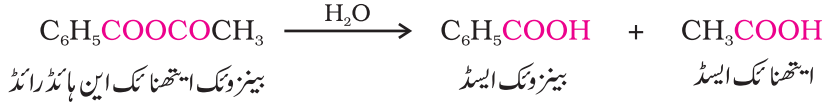
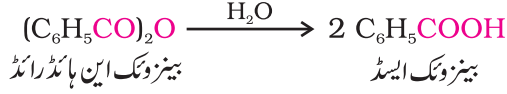
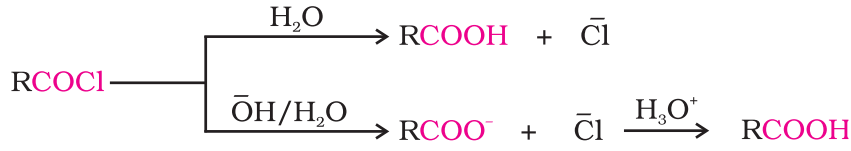
$$R\text{-}Mg\text{-}X + O{=}C{=}O \xrightarrow{\text{Dry ether}} R-C\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O^-MgX^+ \end{matrix} \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH$$

جیسا کہ ہم جانتے ہیں کہ گرگنارڈ ریجنٹ اور نائٹرائلس کو الکائل ہیلائڈوں سے تیار کیا جا سکتا ہے (اکائی 10 کلاس XII) مذکورہ بالا طریقے (3 اور 4) الکائل ہیلائڈوں کو نظیری کاربوکسلک ایسڈوں میں تبدیل کرنے کے لیے فائدہ مند ہیں جن میں الکائل، ہیلائڈوں کے مقابلے ایک کاربن ایٹم زیادہ ہوتا ہے۔

5. ایسائل ہیلائڈ اور این ہائڈرائڈ سے (From acyl halides and anhydrides)

ایسڈ کلورائڈ پانی کے ساتھ آب پاشیدہ ہو کر کاربوکسلک ایسڈ بناتے ہیں یا آبی اساس کے ساتھ تیزی سے آب پاشیدہ ہو کر کاربوکسلیٹ آین بناتے ہیں جو تیزابی بنانے پر نظیری کاربوکسلک ایسڈ بناتے ہیں۔ اس کے برعکس این ہائڈرائڈ پانی کے ساتھ آب پاشیدہ ہو کر نظیری ایسڈ بناتے ہیں۔

$$RCOCl \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} RCOOH + \bar{C}l \\ \xrightarrow{\bar{O}H/H_2O} RCOO^- + \bar{C}l \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH \end{cases}$$

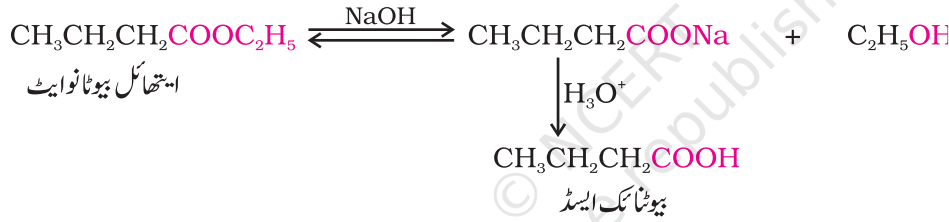
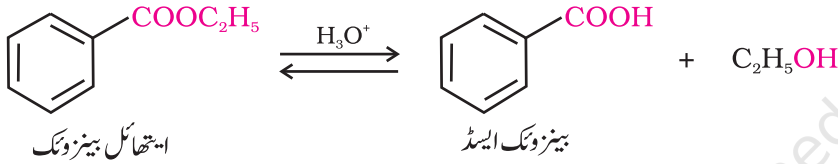
$$\underset{\text{بینزوئک این ہائڈرائڈ}}{(C_6H_5CO)_2O} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{بینزوئک ایسڈ}}{2\ C_6H_5COOH}$$

$$\underset{\text{بینزوئک ایتھنائک این ہائڈرائڈ}}{C_6H_5COOCOCH_3} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{بینزوئک ایسڈ}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{ایتھنائک ایسڈ}}{CH_3COOH}$$

6. ایسٹر سے (From esters)

ایسٹر کی تیزابی آب پاشیدگی (Acidic hydrolysis) سے سیدھے ہی کاربوکسلک ایسڈ بنتے ہیں جبکہ اساسی آب پاشیدگی سے کاربوکسیلیٹ بنتے ہیں جو تیزابی بنانے پر نظیری کاربوکسلک ایسڈ فراہم کرتے ہیں۔

$$\underset{\text{ایتھائل بینزوئک}}{C_6H_5COOC_2H_5} \underset{}{\overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{بینزوئک ایسڈ}}{C_6H_5COOH} + C_2H_5OH$$

$$\underset{\text{ایتھائل بیوٹانوایٹ}}{CH_3CH_2CH_2COOC_2H_5} \overset{NaOH}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2CH_2COONa + C_2H_5OH$$

$$CH_3CH_2CH_2COONa \xrightarrow{H_3O^+} \underset{\text{بیوٹانائک ایسڈ}}{CH_3CH_2CH_2COOH}$$

مثال 12.5 مندرجہ ذیل تبدیلیوں کو متاثر کرنے والے کیمیائی تعاملات لکھیے:

(i) بیوٹین-1-آل کی بیوٹانائک ایسڈ میں (Butan-1-ol to butanoic acid)

(ii) بینزائل الکوحل کی فِنائل ایتھنائک ایسڈ میں (Benzyl alcohol to phenylethanoic acid)

(iii) 3-نائٹروبروموبینزین کی 3-نائٹروبینزوئک ایسڈ میں (3-Nitrobromobenzene to 3-nitrobenzoic acid)

(iv) 4 میتھائل ایسیٹو فینون کی بینزین-1،4-ڈائی کاربوکسلک ایسڈ میں (4-Methylacetophenone to benzene-1,4-dicarboxylic acid

(v) سائکلو ہیکسین کی ہیکسین-1،6-ڈائی اوئک ایسڈ میں (Cyclohexene to hexane-1,6-dioic acid)

(vi) بیوٹنل کی بیوٹانائک ایسڈ میں (Butanal to butanoic acid)

2019-20

حل

(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{Jones reagent}]{CrO_3\text{-}H_2SO_4} CH_3CH_2CH_2COOH$

بیوٹین-1-آل   بیوٹینائک ایسڈ

(ii) $C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{HBr} C_6H_5CH_2Br \xrightarrow{KCN} C_6H_5CH_2CN \xrightarrow[\triangle]{H_3O^+} C_6H_5CH_2COOH$

بینزائل الکوحل   بینزائل بروما ئڈ   بینزائل سائنائڈ   فِنائل ایتھنا ئک ایسڈ

(iii) 3-نائٹروبروموبینزین (O_2N–C_6H_4–Br) $\xrightarrow[\text{ether}]{Mg}$ O_2N–C_6H_4–MgBr $\xrightarrow[\text{(dry ice)}]{CO_2}$ O_2N–C_6H_4–C(=O)OMgBr $\xrightarrow{H_3O^+}$ O_2N–C_6H_4–C(=O)OH

3-نائٹروبینزونک ایسڈ

(iv) H_3C–C_6H_4–$COCH_3$ $\xrightarrow{KMnO_4/KOH}$ KOOC–C_6H_4–COOK $\xrightarrow{dil.H_2SO_4}$ HOOC–C_6H_4–COOH

4-میتھائل ایسیٹو فینون   ڈائی پوٹاشیم بینزین 1،4-ڈائی کاربوکسیلیٹ   بینزین-1،4-ڈائی کاربوکسلک ایسڈ (ٹریفتھیلک ایسڈ)

(v) سائیکلوہیکسین $\xrightarrow[\text{Heat}]{KMnO_4\text{-}H_2SO_4}$ COOH, COOH

(ایڈپک ایسڈ)

ہیکسین-1،6-ڈائی اوئک ایسڈ (ایڈیپک ایسڈ)

(vi) $CH_3CH_2CH_2CHO \xrightarrow[\text{ٹالنس ریجنٹ}]{\text{Ammoniacal } AgNO_3} CH_3CH_2CH_2COOH$

بیوٹنل   بیوٹنائک ایسڈ

متن پر مبنی سوالات

12.7 دکھائیے کہ مندرجہ ذیل ہرایک مرکب کو بینزوئک ایسڈ میں کس طرح تبدیل کیا جاسکتا ہے۔

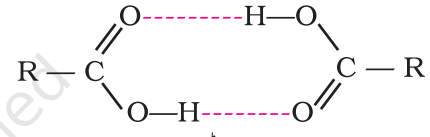
(i) ایتھائل بینزین (Ethylbenzene)

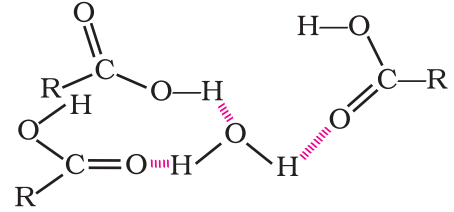
(ii) ایسیٹو فینون (Acetophenone)

(iii) بروموبینزین (Bromobenzene)

(iv) فِنائل ایتھین (اسٹائرین) [Phenylethene (Styrene)]

12.8 طبیعی خصوصیات (Physical Properties)

ایلیفیٹک کاربوکسلک ایسڈ (9 کاربن ایٹموں تک) کمرہ کے درجۂ حرارت پر بے رنگ رقیق ہیں اور ناگوار بو پیدا کرتے ہیں۔ اونچے ایسڈ موم جیسے ٹھوس ہیں اور کم طیران پذیری کی وجہ سے کسی قسم کی بو پیدا نہیں کرتے۔ کاربوکسلک ایسڈ کے نقطۂ جوش الڈیہائڈ، کیٹون اور قابل موازنہ سالماتی کمیت والے الکوحل کے مقابلے بہت زیادہ ہوتے ہیں۔ اس کی وجہ یہ ہے کہ کاربوکسلک ایسڈ کے سالمات انٹر سالماتی ہائڈروجن بندش کے ذریعہ بہت زیادہ متحد رہتے ہیں۔ ہائڈروجن بانڈ بخاراتی فیز میں بھی مکمل طور سے نہیں ٹوٹ پاتے۔ دراصل زیادہ تر کاربوکسلک ایسڈ بخاراتی فیز یا غیر پروٹک محلولوں میں ڈائی مر (Dimer) کی شکل میں رہتے ہیں۔

ڈمر
بخاراتی حالت میں یا
غیر پروٹک محلل میں

سادہ ایلیفیٹک کاربوکسلک ایسڈ (چار کاربن ایٹموں تک) پانی میں حل پذیر ہیں کیونکہ یہ پانی کے ساتھ ہائڈروجن بانڈ بنالیتے ہیں۔ کاربن ایٹموں کی تعداد میں اضافہ کے ساتھ ساتھ حل پذیری کم ہوتی جاتی ہے۔ اونچے کاربوکسلک ایسڈ عملی طور پر پانی میں حل پذیر نہیں ہیں کیونکہ ہائڈروکاربن حصہ کے ہائڈروفوبک باہمی عمل میں اضافہ ہوجاتا ہے۔ بینزوئک ایسڈ جو کہ سادہ ترین ایرومیٹک کاربوکسلک ایسڈ ہے ٹھنڈے پانی میں قریب قریب غیر حل پذیر ہے۔ کاربوکسلک ایسڈ کم قطبی نامیاتی محلولوں جیسے بینزین، ایتھر، الکوحل، کلوروفارم وغیرہ میں بھی حل پذیر ہیں۔

RCOOH کے ساتھ H_2O
کی ہائڈروجن بندش

12.9 کیمیائی تعاملات (Chemical Reactions)

کاربوکسلک ایسڈ کے تعاملات کی درجہ بندی مندرجہ ذیل ہے:

12.9.1 O–H بانڈ شکستگی سے وابستہ تعاملات (Reactions Involving Cleavage of O–H Bond)

تیزابیت (Acidity)

دھاتوں اور القلیوں کے ساتھ تعامل (Reactions with metals and alkalies):

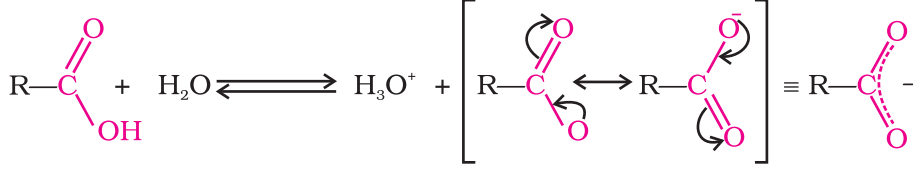
کاربوکسلک ایسڈ، الکوحل کی طرح برقی مثبت دھاتوں سے تعامل کرکے ہائڈروجن گیس خارج کرتے ہیں اور فینال کی طرح القلیوں سے تعامل کرکے نمک بناتے ہیں۔ حالانکہ فینال کے برعکس یہ کمزور اساس جیسے کاربونیٹ اور ہائڈروجن کاربونیٹ کے ساتھ تعامل کرتے ہیں اور کاربن ڈائی آکسائڈ پیدا کرتے ہیں۔ اس تعامل کا استعمال نامیاتی مرکب میں کاربوکسل گروپ کی موجودگی کی جانچ کرنے میں کیا جاتا ہے۔

$$2R\text{-}COOH + 2Na \longrightarrow 2R\text{-}CO\bar{O}Na^+ + H_2$$
سوڈیم کاربوکسیلیٹ

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}Na^+ + H_2O$$

$$R\text{-}COOH + NaHCO_3 \longrightarrow R\text{-}CO\bar{O}Na^+ + H_2O + CO_2$$

کاربوکسلک ایسڈ پانی میں تحلیل ہوکر گمک کے ذریعہ مستحکم کاربوکسیلیٹ این آین اور ہائڈرونیم آین بناتے ہیں۔

$$R\text{-}COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \left[R\text{-}C(=O)O^- \longleftrightarrow R\text{-}C(O^-)=O\right] \equiv R\text{-}C(\cdots O)(\cdots O)^-$$

مذکورہ بالا تعامل کے لیے:

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3\overset{+}{O}][RCO\bar{O}]}{[RCOOH]} \qquad K_{eq} = \frac{[H_3\overset{+}{O}][RCO\bar{O}]}{[H_2O][RCOOH]}$$

جہاں K_{eq} توازن مستقلہ ہے اور K_a تحلیلی مستقلہ کہلاتا ہے۔

آسانی کے لیے تیزاب کی قوت عام طور سے اس کی K_a قدر کے مقابلے pK_a قدر کے ذریعہ ظاہر کی جاتی ہے۔

$$pK_a = -\log K_a$$

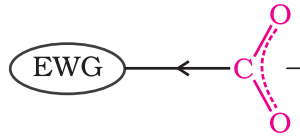
ہائڈروکلورک ایسڈ کے لیے pK_a کی قدر 7.0– ہے جبکہ ٹرائی فلوروایسیٹک ایسڈ (مضبوط ترین کاربوکسلک تیزاب)، بینزوئک ایسڈ اور ایسیٹک ایسڈ کے لیے pK_a کی قدریں بالترتیب 0.23، 4.19 اور 4.76 ہیں۔

pK_a کی قدر جتنی کم ہوگی تیزاب اتنا ہی قوی ہوگا (اتنا ہی بہتر پروٹان معطی ہوگا) قوی تیزابوں کے لیے pK_a قدریں 1 سے کم ہوتی ہیں۔ وہ ایسڈ جن کی pK_a قدریں 1 اور 5 کے درمیان ہوتی ہیں وہ معتدل قسم کے قوی تیزاب کہلاتے ہیں۔ کمزور تیزابوں کی pK_a قدریں 5 اور 15 کے درمیان ہوتی ہیں اور نہایت کمزور تیزابوں کے لیے pK_a قدریں 15 سے زیادہ ہوتی ہیں۔

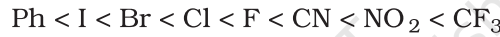
کاربوکسلک ایسڈ، معدنی تیزابوں کے مقابلے کمزور ہوتے ہیں لیکن الکوحل اور سادہ فینال (ایتھنال کے لیے pK_a قدر 16~ اور فینال کے لیے 10 ہے) کے مقابلے قوی تیزاب ہیں۔ درحقیقت کاربوکسلک ایسڈ ان سب سے زیادہ تیزابی نامیاتی مرکبات میں سے ہیں جن کا اب تک آپ نے مطالعہ کیا ہے۔ آپ پہلے ہی سے جانتے ہیں کہ الکوحل کے مقابلے فینال زیادہ تیزابی کیوں ہوتے ہیں۔ فینال کے مقابلے کاربوکسلک ایسڈوں کی زیادہ تیزابیت کو اسی بنیاد پر سمجھا جاسکتا ہے۔ کاربوکسلک ایسڈ کا جفتہ اساس کاربوکسیلیٹ آین دو معادل گمک ساختوں کے ذریعہ استحکام حاصل کرتا ہے جس میں منفی چارج زیادہ برقی منفی آکسیجن ایٹم پر ہوتا ہے۔ فینال کے جفتہ اساس فینا کسائڈ آین کی گمک ساختیں غیر معادل ہوتی ہیں جس میں منفی چارج کم برقی منفی کاربن ایٹم پر ہوتا ہے۔ لہٰذا فینا کسائڈ میں گمک اتنی اہم نہیں ہے جتنی کہ کاربوکسیلیٹ آین میں ہے۔ مزید یہ کہ کاربوکسیلیٹ آین میں منفی چارج دو برقی منفی ایٹموں پر ڈی لوکلائز ہوتا ہے جبکہ یہ ایک آکسیجن ایٹم اور فینا کسائڈ آین میں کم برقی منفی کاربن ایٹموں پر کم مؤثر طریقے سے ڈی لوکلائز ہوتا ہے (اکائی 11، کلاس XII)۔

اس طرح کاربوکسیلیٹ آین، فینا کسائڈ آین کے مقابلے زیادہ مستحکم ہو جاتا ہے۔ اس لیے فینال کے مقابلے کاربوکسلک ایسڈ زیادہ تیزابی ہیں۔

کاربوکسلک ایسڈوں کی تیزابیت پر Substituent کا اثر: Substituent جفتہ اساس کے استحکام کو متاثر کر سکتے ہیں اور اس طرح کاربوکسلک ایسڈوں کی تیزابیت کو بھی متاثر کر سکتے ہیں۔ الیکٹران ودڈرائنگ گروپ امالی اور/ یا گمک اثر کے ذریعہ منفی چارج کے ڈی لوکلائزیشن سے جفتہ اساس کے استحکام کے ذریعہ کاربوکسلک ایسڈ کی تیزابیت میں اضافہ کرتے ہیں۔ اس کے برعکس الیکٹران معطی گروپ جفتہ اساس کو غیر مستحکم کر کے تیزابیت کو کم کرتے ہیں۔

الیکٹران معطی گروپ (EDG)
کاربوکسیلیٹ این آین کو غیر مستحکم بناتا ہے
اور ایسڈ کو کمزور کر دیتا ہے

الیکٹران ودڈراونگ گروپ (EWG)
کاربوکسیلیٹ این آین کو مستحکم کرتا ہے اور
ایسڈ کو قوی بناتا ہے

تیزابیت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں مندرجہ ذیل گروپوں کا اثر اس طرح ہے:

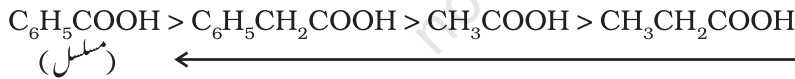
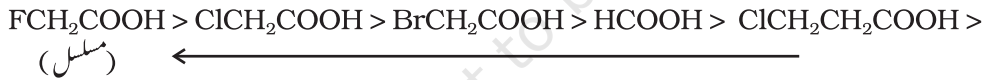
$$Ph < I < Br < Cl < F < CN < NO_2 < CF_3$$

اس طرح مندرجہ ذیل تیزابوں کو ان کی تیزابیت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں رکھا گیا ہے (pK_a قدروں کی بنیاد پر):

$$CF_3COOH > CCl_3COOH > CHCl_2COOH > NO_2CH_2COOH > NC\text{-}CH_2COOH >$$

$$FCH_2COOH > ClCH_2COOH > BrCH_2COOH > HCOOH > ClCH_2CH_2COOH >$$

(مسلسل)

$$C_6H_5COOH > C_6H_5CH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$$

(مسلسل)

کاربوکسلک ایسڈ سے فِنائل یا وِنائل گروپوں کا براہ راست انسلاک نظیری کاربوکسلک ایسڈ کی تیزابیت میں اضافہ کرتا ہے۔ اس کمی کے برعکس جو گمک اثر کے باعث متوقع ہے جیسا کہ ذیل میں دکھایا گیا ہے۔

$$H_2C{=}CH{-}C({=}O)OH \longleftrightarrow H_2\overset{+}{C}{-}CH{=}C(O^-)OH$$

ایسا اس sp^2 مخلوط شدہ کاربن کی زیادہ برقی منفیت کی وجہ سے ہوتا ہے جس سے کاربوکسل کاربن منسلک ہے۔ ایرومیٹک کاربوکسلک ایسڈ کے فِنائل پر EWG کی موجودگی ان کی تیزابیت میں اضافہ کر دیتی ہے جبکہ الیکٹران معطی گروپ ان کی تیزابیت کو کم کر دیتا ہے۔

COOH / OCH_3	COOH	COOH / NO_2
4-میتھاکسی بینزوئک ایسڈ	بینزوئک ایسڈ	4-نائٹروبینزوئک ایسڈ
(pK_a = 4.46)	(pK_a = 4.19)	(pK_a = 3.41)

12.9.2 C–OH بانڈ کی شکستگی سے وابستہ تعاملات (Reactions Involving Cleavage of C–OH Bond)

1. این ہائڈرائڈ کی تشکیل (Formation of anhydride)

کاربوکسلک ایسڈ H_2SO_4 جیسے معدنی تیزاب یا P_2O_5 کے ساتھ گرم ہوکر نظیری این ہائڈرائڈ بناتے ہیں۔

$$H_3C-C(=O)OH + HO(O=)C-CH_3 \xrightarrow[\text{or } P_2O_5,\Delta]{H^+,\,\Delta} CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$$

ایتھنائک ایسڈ — ایتھنائک این ہائڈرائڈ

2. ایسٹریفیکیشن (Esterification)

کاربوکسلک ایسڈ H_2SO_4 جیسے معدنی تیزاب یا HCl گیس (بطور وسیط) کی موجودگی میں الکوحل یا فینال کے ساتھ ایسٹر بناتے ہیں۔

$$RCOOH + R'OH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} RCOOR' + H_2O$$

کاربوکسلک ایسڈوں کے ایسٹریفیکیشن کا میکانزم: الکوحل کے ساتھ کاربوکسلک ایسڈوں کا ایسٹریفیکیشن ایک قسم کا نیوکلیوفلک ایسائل بدل ہے۔ کاربونل آکسیجن کا پروٹونیشن کاربونل گروپ کو الکوحل کی نیوکلیوفلک جمع کی طرف ایکٹیویٹ کرتا ہے۔ ٹیٹراہیڈرل انٹرمیڈیٹ میں پروٹان منتقلی ہائڈراکسل گروپ کو $-OH_2$ گروپ میں تبدیل کر دیتی ہے جو لیونگ گروپ (Leaving Group) ہونے کی وجہ سے تعدیلی آبی سالمہ کی شکل میں خارج ہو جاتا ہے۔ اس طرح بننے والا پروٹونیٹڈ ایسٹر بالآخر پروٹان کھو کر ایسٹر بناتا ہے۔

$$R-C(=O)OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=\overset{+}{O}H)OH \overset{R'-\ddot{O}H}{\rightleftharpoons} R-C(OH)(:OH)-\overset{+}{O}(H)-R'$$

کاربوکسلک ایسڈ — ٹیٹراہیڈرل انٹرمیڈیٹ

↓↑ پروٹان منتقلی

$$R-C(=O)-O-R' \overset{-H^+}{\rightleftharpoons} R-C(=\overset{+}{O}H)-O-R' \overset{-HOH}{\rightleftharpoons} R-C(:OH)(\overset{+}{O}H_2)-O-R'$$

ایسٹر — پروٹونیٹڈ ایسٹر

2019-20

3. PCl_5، PCl_3 اور $SOCl_2$ کے ساتھ تعاملات (Reactions with PCl_5, PCl_3 and $SOCl_2$)

کاربوکسلک ایسڈ کا ہائڈراکسل گروپ الکحل کی طرح برتاؤ کرتا ہے اور PCl_5، PCl_3 اور $SOCl_2$ کے ساتھ تعامل کرنے پر کلورین کے ذریعہ بآسانی ہٹا دیا جاتا ہے۔ تھایونل کلورائڈ ($SOCl_2$) کو ترجیح دی جاتی ہے کیونکہ دیگر دونوں ماحصلات گیسی ہیں اور ماحصلات کی تخلیص کو آسان بناتے ہوئے تعامل آمیزہ سے بھاگ جاتے ہیں۔

$$RCOOH + PCl_5 \longrightarrow RCOCl + PCl_3 + HCl$$

$$3RCOOH + PCl_3 \longrightarrow 3RCOCl + H_3PO_3$$

$$RCOOH + SOCl_2 \longrightarrow RCOCl + SO_2 + HCl$$

4. امونیا کے ساتھ تعامل (Reaction with ammonia)

کاربوکسلک ایسڈ امونیا کے ساتھ تعامل کرکے امونیم نمک بناتے ہیں جو اونچے درجۂ حرارت پر مزید گرم کیے جانے پر ایمائڈ (Amides) بناتے ہیں۔

$$CH_3COOH + NH_3 \rightleftharpoons CH_3\overset{-}{CO}\overset{+}{ONH_4} \xrightarrow[H_2O]{\Delta} CH_3CONH_2$$

امونیم ایسیٹیٹ — ایسیٹامائڈ

$$C_6H_5COOH + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_5COO^-NH_4^+ \xrightarrow[-H_2O]{\Delta} C_6H_5CONH_2$$

امونیم بینزوایٹ — بینزامائڈ

$$C_6H_4(COOH)_2 + NH_3 \rightleftharpoons C_6H_4(COO^-NH_4^+)_2 \xrightarrow[-2H_2O]{\Delta} C_6H_4(CONH_2)_2$$

امونیم پی اتھیلیٹ — پی اتھیلیمائڈ

تیز گرم کرنے پر $\downarrow -NH_3$

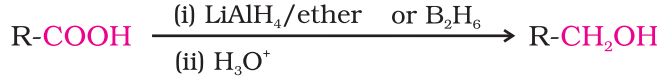
$$C_6H_4(CO)_2NH$$

پی اتھیلیمائڈ

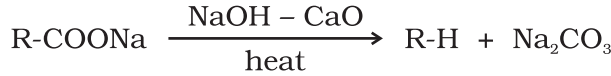
12.9.3 –COOH گروپ سے وابستہ تعاملات (Reactions Involving –COOH Group)

1. تحویل (Reduction)

کاربوکسلک ایسڈ لیتھیم ایلیومینیم ہائڈرائڈ یا ڈائی بورین (جو کہ زیادہ بہتر ہے) کے ساتھ تحویل ہو کر پرائمری الکحل بناتے ہیں۔ ڈائی بورین ہیلو، نائٹرو، ایسٹر وغیرہ جیسے تفاعلی گروپوں کی آسانی سے تحویل نہیں کرتا ہے۔ سوڈیم بوروہائڈرائڈ کاربوکسل گروپ کی تحویل نہیں کرتا۔

$$\text{R-COOH} \xrightarrow[\text{(ii) } H_3O^+]{\text{(i) } LiAlH_4\text{/ether} \quad \text{or } B_2H_6} \text{R-CH}_2\text{OH}$$

2. ڈی کاربوکسیلیشن (Decarboxylation)

کاربوکسلک ایسڈ کاربن ڈائی آکسائڈ کو خارج کرکے ہائڈروکاربن بناتے ہیں جب ان کے سوڈیم نمکوں کو سوڈالائم (NaOH اور CaO کا 1 : 3 کی نسبت میں آمیزہ) کے ساتھ گرم کیا جاتا ہے۔ یہ تعامل ڈی کاربوکسیلیشن کہلاتا ہے۔

$$\text{R-COONa} \xrightarrow[\text{heat}]{\text{NaOH – CaO}} \text{R-H} + Na_2CO_3$$

کاربوکسلک ایسڈ کے القلی دھاتی نمک اپنے آبی محلولوں کی برق پاشیدگی کے ذریعہ ڈی کاربوکسیلیشن کرتے ہیں اور ایسے ہائڈروکاربن بناتے ہیں جن میں ایسٹر کے الکائل گروپ میں کاربن ایٹموں کی تعداد دوگنی ہوتی ہے۔ یہ تعامل **کولبے الیکٹرولسس** (Kolbe electrolysis) کہلاتا ہے (اکائی 13، کلاس XI)۔

12.9.4 ہائڈروکاربن حصہ میں بدل تعاملات (Substitution Reactions in the Hydrocarbon Part)

1. ہیلوجینیشن (Halogenation)

α-ہائڈروجن پر مشتمل کاربوکسلک ایسڈ سرخ فاسفورس کی تھوڑی سی مقدار کی موجودگی میں کلورین یا برومین سے تعامل کرکے α پوزیشن پر ہیلوجینیٹ ہو جاتے ہیں اور α-ہیلوکاربوکسلک ایسڈ بناتے ہیں۔ یہ تعامل **Hell-Volhard-Zelinsky reaction** کہلاتا ہے۔

$$\text{R-CH}_2\text{-COOH} \xrightarrow[\text{(ii) } H_2O]{\text{(i) } X_2\text{/سرخ فاسفورس}} \text{R-CH(X)-COOH}$$

X = Cl, Br

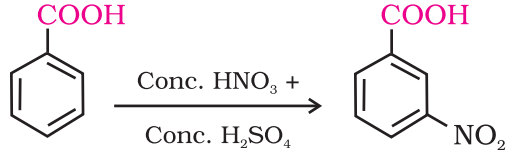
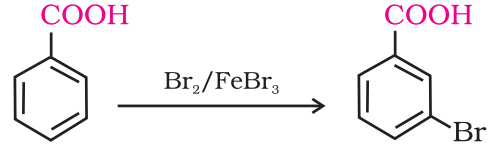
α-ہیلوکاربوکسلک ایسڈ

2. رِنگ بدل تعامل (Ring substitution reaction)

ایرومیٹک کاربوکسلک ایسڈ الیکٹروفلک بدل تعاملات انجام دیتے ہیں جن میں کاربوکسل گروپ ڈی ایکٹیویٹنگ اور میٹا ڈائریکٹنگ گروپ کے طور پر کام کرتا ہے۔ یہ حالانکہ **فریڈل کرافٹ تعامل** نہیں کرتے۔ (کیونکہ کاربوکسل گروپ ڈی ایکٹیویٹنگ ہے اور وسیط ایلیومینیم کلورائڈ (لیوئس ایسڈ) کاربوکسل گروپ سے بندش کر لیتا ہے)۔

$$\text{Benzoic acid} \xrightarrow[\text{Conc. } H_2SO_4]{\text{Conc. } HNO_3 +} \text{m-nitrobenzoic acid (COOH, } NO_2\text{)}$$

m-نائٹروبینزوئک ایسڈ

$$\text{Benzoic acid} \xrightarrow{Br_2/FeBr_3} \text{m-bromobenzoic acid (COOH, Br)}$$

m-بروموبینزوئک ایسڈ

متن پر مبنی سوالات

12.6 مندرجہ ذیل ہرایک جوڑے میں کون سا تیزاب قوی تیزاب ہوگا؟

(i) CH_3CO_2H or CH_2FCO_2H (ii) CH_2FCO_2H or CH_2ClCO_2H

(iii) $CH_2FCH_2CH_2CO_2H$ or $CH_3CHFCH_2CO_2H$

(iv) $F_3C-C_6H_4-COOH$ or $H_3C-C_6H_4-COOH$

12.10 کاربوکسلک ایسڈ کا استعمال (*Uses of Carboxylic Acids*)

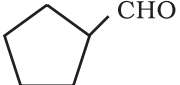
میتھانوئک ایسڈ کا استعمال ربر، پارچہ، بافی، چمڑہ اور ملمع کاری کی صنعتوں میں کیا جاتا ہے۔ ایتھانوئک ایسڈ کا استعمال محلل کے طور پر اور غذائی صنعت میں سرکہ کے طور پر کیا جاتا ہے۔ ہیکسین ڈائی اوئک ایسڈ (Hexanedioic acid) کا استعمال نائلون-6،6 بنانے میں کیا جاتا ہے۔ بینزوئک ایسڈ کے ایسٹر کا استعمال پرفیوم بنانے میں کیا جاتا ہے۔ سوڈیم بینزوایٹ کا استعمال غذائی اشیا کو محفوظ کرنے کے لیے کیا جاتا ہے اونچے فیٹی ایسڈوں کا استعمال صابن اور ڈٹرجنٹ بنانے میں کیا جاتا ہے۔

خلاصہ

الڈیہائڈ، کیٹون اور کاربوکسلک ایسڈ کاربونل گروپ پر مشتمل نامیاتی مرکبات کے اہم زمرے ہیں۔ یہ بہت زیادہ قطبی سالمات ہیں لہٰذا یہ ہائڈروکاربنوں اور قابل موازنہ سالماتی کمیت والے کمزور قطبی مرکبات جیسے ایتھر کے مقابلے اونچے درجۂ حرارت پر ابلتے ہیں۔ نچلے ممبران پانی میں زیادہ حل پذیر ہیں کیونکہ یہ پانی کے ساتھ ہائڈروجن بانڈ بناتے ہیں۔ اونچے ممبران پانی میں حل پذیر نہیں ہیں کیونکہ ان میں کاربن ایٹموں کی ہائڈروفوبک زنجیر زیادہ لمبی ہوتی ہے لیکن عام نامیاتی محلول میں حل پذیر ہیں۔ الڈیہائڈ، پرائمری الکوحل ڈی ہائڈروجینیشن یا کنٹرول شدہ تکسید کے ذریعہ نیز ایسائل ہیلائڈ کی کنٹرول شدہ یا انتخابی تحویل کے ذریعہ تیار کیے جاتے ہیں۔ ایرومیٹک الڈیہائڈ ان ایسیٹک این ہائڈرائڈ کی موجودگی میں CrO_3 یا کرومائل کلورائڈ کے ساتھ میتھائل بینزین کی تکسید (ii) نابیدہ ایلومینیم کلورائڈ کی موجودگی میں کاربن مونوآکسائڈ اور ہائڈروکلورک ایسڈ کے ساتھ ایرینس (Arenes) کے فارملیشن (Formylation) اور (iii) کیوپرس کلورائڈ یا بینزل کلورائڈ کی آب پاشیدگی کے ذریعہ بھی تیار کیے جاسکتے ہیں۔ کیٹون، سیکنڈری الکوحل کی تکسید اور الکائن کے ہائڈریشن سے بنایا جاتا ہے۔ کیٹون، ایسائل کلورائڈ اور ڈائی الکائل کیڈمیم کے تعامل سے بھی تیار کیے جاتے ہیں۔ ایرومیٹک کیٹون کو تیار کرنے کا سب سے اچھا طریقہ ایسائل کلورائڈ یا این ہائڈرائڈوں کے ساتھ ایرومیٹک ہائڈروکاربنوں کا **فریڈل کرافٹ ایسائلیشن** ہے۔ الڈیہائڈ اور کیٹون دونوں کو الکینس (Alkenes) کی اوزون پاشی (Ozonolysis) کے ذریعہ تیار کیا جاسکتا ہے۔ الڈیہائڈ اور کیٹون HCN، $NaHSO_3$، الکوحل (یا ڈائی اول)،

امونیا مشتقوں اور گرگنارڈ ریجنٹ جیسے متعدد نیوکلیوفائل کے ساتھ کاربونل گروپ پر **نیوکلیوفلک جمع** تعاملات انجام دیتے ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون کی α ہائڈروجن تیزابی ہوتی ہیں لہٰذا کم از کم ایک α ہائڈروجن والے کیٹون اساس کی موجودگی میں **الڈول تکثیف** کا عمل انجام دیتے ہیں جس کے نتیجے میں بالترتیب α- ہائڈراکسی الڈیہائڈ (الڈول) اور α ہائڈراکسی کیٹون (کیٹول) حاصل ہوتے ہیں۔ وہ الڈیہائڈ جن میں کوئی بھی α ہائڈروجن نہیں ہوتی مرتکز القلی کی موجودگی میں **کینز اروتعامل** (Cannizzaro Reaction) انجام دیتے ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون $NaBH_4$، $LiAlH_4$ کے ساتھ یا وسیطی ہائڈروجن کے ذریعہ الکوحل میں تحویل ہو جاتے ہیں۔ الڈیہائڈ اور کیٹون کا کاربونل گروپ **کلیمینسن تحویل** (Clemmensen reduction) یا **وولف کشنر تحویل** (Wolf kishner reduction) کے ذریعہ میتھائلین گروپ میں تحویل ہو جاتا ہے۔ الڈیہائڈ معتدل تکسیدی ایجنٹ جیسے **ٹالنس ریجنٹ** (Tollen's Reagent) اور **فیہلنگ ریجنٹ** کے ذریعہ آسانی سے کاربوکسلک ایسڈ میں تکسید ہو جاتے ہیں۔ ان تکسیدی تعاملات کا استعمال الڈیہائڈ اور کیٹون کے درمیان فرق کرنے کے لیے کیا جاتا ہے۔ کاربوکسلک ایسڈ پرائمری الکوحل، الڈیہائڈ اور الکینس (Alkenes) کی تکسید کے ذریعہ، نائٹرائلس کی آب پاشیدگی کے ذریعہ نیز گرگنارڈ ریجنٹ اور کاربن ڈائی آکسائڈ کے تعامل سے بنائے جاتے ہیں۔ ایرومیٹک کاربوکسلک ایسڈوں کو بھی الکائل بینزین کی جانبی زنجیری تکسید کے ذریعہ بنایا جاتا ہے۔ کاربوکسلک ایسڈ الکوحل اور زیادہ تر سادہ فینال کے مقابلے زیادہ تیزابی ہوتے ہیں۔ کاربوکسلک ایسڈ $LiAlH_4$ اور زیادہ بہتر طور پر ایتھر محلول میں ڈائی بورین کے ساتھ تکسید ہو کر الکوحل بناتے ہیں نیز سرخ فاسفورس کی موجودگی میں Cl_2 اور Br_2 کے ساتھ α ہیلوجینیشن کا عمل انجام دیتے ہیں **(Hell-Volhard Zelinsky reaction)**۔ میتھنل، ایتھنل، پروپینون بینزل ڈیہائڈ، فارمک ایسڈ، ایسیٹک ایسڈ اور بینزوئک ایسڈ صنعتی اعتبار سے نہایت اہم مرکبات ہیں۔

مشق

12.1 مندرجہ ذیل اصطلاحات سے کیا مراد ہے؟ ہر ایک معاملہ میں تعامل کی مثال پیش کیجیے:

(i) سائنو ہائڈرن　(ii) ایسیٹل　(iii) سیمی کاربازون
(iv) الڈول　(v) ہیمی ایسیٹل　(vi) آکزائم (Oxime)
(vii) کیٹل (Ketal)　(viii) ایمائن (Imine)　(ix) 2,4-DNP مشتق
(x) شف اساس (Schiffs Base)

12.2 مندرجہ ذیل مرکبات کے نام IUPAC تسمیہ کے تحت لکھیے۔

(i) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CHO$　(ii) $CH_3CH_3COCH(C_2H_5)CH_2CH_2Cl$
(iii) $CH_3CH=CHCHO$　(iv) $CH_3COCH_2COCH_3$
(v) $CH_3CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2COCH_3$　(vi) $(CH_3)_3CCH_2COOH$
(vii) $OHCC_6H_4CHO$-*p*

12.3 مندرجہ ذیل مرکبات کی ساختیں بنایئے:

(i) 3-میتھائل بیوٹنل (3-Methylbutanal)
(ii) *p*-نائٹروپروپایوفینان (*p*-Nitropropiophenone)
(iii) *p*-میتھائل بینزل ڈیہائڈ (*p*-Methylbenzaldehyde)
(iv) 4-میتھائل پینٹ-3-این-2-اون (4-Methylpent-3-en-2-one)

(v) 4 کلوروپینٹین -2- اون (4-Chloropentan-2-one)

(vi) 3- برومو-4- فِنائل پینٹانائک ایسڈ (3-Bromo-4-phenylpentanoic acid)

(vii) *p,p'* ڈائی ہائڈراکسی بینزوفینون (*p,p'*-Dihydroxybenzophenone)

(viii) ہیکس -2- این 4-ynoic- ایسڈ (Hex-2-en-4-ynoic acid)

12.4 مندرجہ ذیل کیٹون اور الڈیہائڈ کے IUPAC نام لکھیے۔ جہاں ممکن ہو عام نام بھی لکھیے۔

(i) $CH_3CO(CH_2)_4CH_3$ (ii) $CH_3CH_2CHBrCH_2CH(CH_3)CHO$

(iii) $CH_3(CH_2)_5CHO$ (iv) Ph-CH=CH-CHO

(v) [cyclopentane ring with CHO] (vi) PhCOPh

12.5 مندرجہ ذیل مشتقوں کی ساختیں بنائیے:

(i) بینزل ڈیہائڈ کا 2، 4- ڈائی نائٹروفِنائل ہائڈرازون (The 2,4-dinitrophenylhydrazone of benzaldehyde)

(ii) سائیکلو پروپینون آکزائم (Cyclopropanone oxime)

(iii) ایسیٹل ڈیہائڈ ڈائی میتھائل ایسیٹل (Acetaldehydedimethylacetal)

(iv) سائیکلو بیوٹانون کا سیمی کاربازون (The semicarbazone of cyclobutanone)

(v) Hexan-3-one کا ایتھائلین کیٹل (The ethylene ketal of hexan-3-one)

(vi) فارمل ڈی ہائڈ کا میتھائل ہیمی ایسیٹل (The methyl hemiacetal of formaldehyde)

12.6 جب سائیکلوہیکسین کاربل ڈیہائڈ کا مندرجہ ذیل ریجنٹ کے ساتھ تعامل ہوتا ہے تو کون کون سے ماحصلات بنتے ہیں؟

(i) PhMgBr اور پھر H_3O^+

(ii) ٹالنس ریجنٹ (Tollen's reagent)

(iii) سیمی کاربازائڈ اور کمزور تیزاب

(iv) وافر ایتھنال اور ایسٹر

(v) زِنک املغم اور ڈائی لیوٹ ہائڈروکلورک ایسڈ

12.7 مندرجہ ذیل میں سے کون الڈول تکثیف تعامل کرے گا اور کون کینیزارو (Cannizzaro) تعامل کرے گا اور کون ان میں سے کوئی بھی تعامل نہیں کرے گا؟ الڈول تکثیف اور کینیزارو تعامل کے متوقع ماحصلات کی ساختیں لکھیے۔

(i) میتھنل (Methanal) (ii) 2-میتھائل پینٹنل (2-Methylpentanal)

(iii) بینزل ڈیہائڈ (Benzaldehyde) (iv) بینزوفینون (Benzophenone)

(v) سائیکلوہیکسینون (Cyclohexanone) (vi) 1- فِنائل پروپینون (1-Phenylpropanone)

(vii) فنائل ایسیٹل ڈیہائڈ (Phenylacetaldehyde)

(viii) بیوٹین -1- اول (Butan-1-ol)

(ix) 2،2- ڈائی میتھائل بیوٹنل (2,2-Dimethylbutanal)

12.8 آپ ایتھنل (Ethanal) کو مندرجہ ذیل مرکبات میں کس طرح تبدیل کریں گے؟

(i) بیوٹین-1،3-ڈائی اول (Butane-1,3-diol)

(ii) بیوٹ-2-اینل (But-2-enal)

(iii) بیوٹ-2-اینوئک ایسڈ (But-2-enoic acid)

12.9 پروپینل اور بیوٹنل کے چار ممکنہ الڈول تکثیف ماحصلات کے نام اور ساختی فارمولے لکھیے۔ ہر ایک معاملہ میں یہ بھی ظاہر کیجیے کہ کون سا الڈیہائڈ نیوکلیوفائل کے طور پر کام کرتا ہے اور کون سا الیکٹروفائل کے طور پر۔

12.10 ایک نامیاتی مرکب جس کا سالماتی فارمولہ $C_9H_{10}O$ ہے 2,4-DNP مشتق بناتا ہے، ٹالنس ریجنٹ (Tollens reagent) کی تحویل کرتا ہے اور کینیزارو تعامل (Cannizzaro reaction) کرتا ہے۔ شدید تکسید کے نتیجے میں یہ 1، 2-بینزین ڈائی کاربوکسلک ایسڈ بناتا ہے۔ مرکب کی شناخت کیجیے۔

12.11 ایک نامیاتی مرکب (A) (سالماتی فارمولہ $C_8H_{16}O_2$) ڈائی لیوٹ سلفیورک ایسڈ کے ساتھ آب پاشیدہ ہوکر کاربوکسلک ایسڈ (B) اور الکوحل (C) بناتا ہے۔ کرومک ایسڈ کے ساتھ (C) کی تکسید سے (B) حاصل ہوتا ہے۔ (C) کی نابیدگی سے بیوٹ-1-این (But-1-ene) حاصل ہوتا ہے۔ ملوث تعاملات کی مساواتیں لکھیے۔

12.12 مندرجہ ذیل مرکبات کو ان کی ظاہر کی گئی خصوصیت کی بڑھتی ہوئی ترتیب میں لکھیے۔

(i) ایسیٹل ڈیہائڈ، ایسیٹون، ڈائی ٹرشری بیوٹائل کیٹون، میتھائل ٹرشری بیوٹائل کیٹون (HCN کے تئیں تعاملیت)

(ii) $CH_3CH_2CH(Br)COOH$، $CH_3CH(Br)CH_2COOH$، $(CH_3)_2CHCOOH$، $CH_3CH_2CH_2COOH$ (تیزابی قوت)

(iii) بینزوئک ایسڈ، 4-نائٹروبینزوئک ایسڈ، 3،4-نائٹروبینزوئک ایسڈ، 4-میتھاکسی بینزوئک ایسڈ (تیزابی قوت)

12.13 مندرجہ ذیل مرکبات کے جوڑوں کے درمیان فرق کرنے کے لیے سادہ کیمیائی ٹیسٹ لکھیے۔

(i) پروپینل اور پروپینون (Propanal and Propanone)

(ii) ایسیٹو فینون اور بینزوفینون (Acetophenone and Benzophenone)

(iii) فینال اور بینزوئک ایسڈ (Phenol and Benzoic acid)

(iv) بینزوئک ایسڈ اور ایتھائل بینزوایٹ (Benzoic acid and Ethyl benzoate)

(v) پینٹین-2-اون اور پینٹین-3-اون (Pentan-3-one and Pentan-2-one)

(vi) بینزل ڈیہائڈ اور ایسیٹو فینان (Benzaldehyde and Acetophenone)

(vii) ایتھنل (Ethanal) اور پروپینل (Propanal)

12.14 آپ بینزین سے مندرجہ ذیل مرکبات کس طرح تیار کریں گے۔ آپ کسی بھی ایسے نامیاتی یا غیر نامیاتی ریجنٹ کا استعمال کر سکتے ہیں جس میں ایک سے زیادہ کاربن ایٹم نہ ہو

(i) میتھائل بینزوایٹ (Methyl benzoate)

(ii) m-نائٹروبینزوئک ایسڈ (m-Nitrobenzoic acid)

(iii) p-نائٹروبینزوئک ایسڈ (p-Nitrobenzoic acid)

(iv) فنائل ایسیٹک ایسڈ (Phenylacetic acid)

(v) p-نائٹروبینزل ڈیہائڈ (p-Nitrobenzaldehyde)

12.15 آپ زیادہ سے زیادہ دو مرحلوں میں مندرجہ ذیل تبدیلیاں کس طرح انجام دیں گے؟

(i) پروپینون کی پروپین میں (Propanone to Propene)

(ii) بینزوئک ایسڈ کی بینزل ڈیہائڈ میں (Benzoic acid to Benzaldehyde)

(iii) ایتھنال کی 3-ہائڈراکسی بیوٹنل میں (Ethanol to 3-Hydroxybutanal)

(iv) بینزین کی m- نائٹرو ایسیٹو فینون میں (Benzene to m-Nitroacetophenone)

(v) بینزل ڈیہائڈ کی بینزوفینان میں (Benzaldehyde to Benzophenone)

(vi) بروموبینزین کی 1-فِنائل ایتھنال میں (Bromobenzene to 1-Phenylethanol)

(vii) بینزل ڈیہائڈ کی 3-فنائل پروپین-1-آل میں (Benzaldehyde to 3-Phenylpropan-1-ol)

(viii) بینزل ڈیہائڈ کی α ہائڈراکسی فنائل ایسیٹک ایسڈ میں
(Benazaldehyde to α-Hydroxyphenylacetic acid)

(ix) بینزوئک ایسڈ کی m-نائٹروبینزائل الکوحل میں (Benzoic acid to m- Nitrobenzyl alcohol)

12.16 مندرجہ ذیل کو بیان کیجیے۔

(i) ایسیٹائلیشن (Acetylation)

(ii) کینیزارو تعامل (Cannizzaro reaction)

(iii) کراس الڈول تکثیف (Cross Aldol Condansation)

(iv) ڈی کاربوکسیلیشن (Decarboxylation)

12.17 نامعلوم ابتدائی مادہ، ریجینٹ یا ماحصل کو بتاتے ہوئے ہر ایک تالیف کو مکمل کیجیے۔

(i) $C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[\text{KOH, heat}]{KMnO_4}$

(ii) $C_6H_4(COOH)_2 \xrightarrow[\text{heat}]{SOCl_2}$

(iii) $C_6H_5CHO \xrightarrow{H_2NCONHNH_2}$

(iv) $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5COC_6H_5$

(v) 4-oxo-cyclohexane–CHO $\xrightarrow{[Ag(NH_3)_2]^+}$

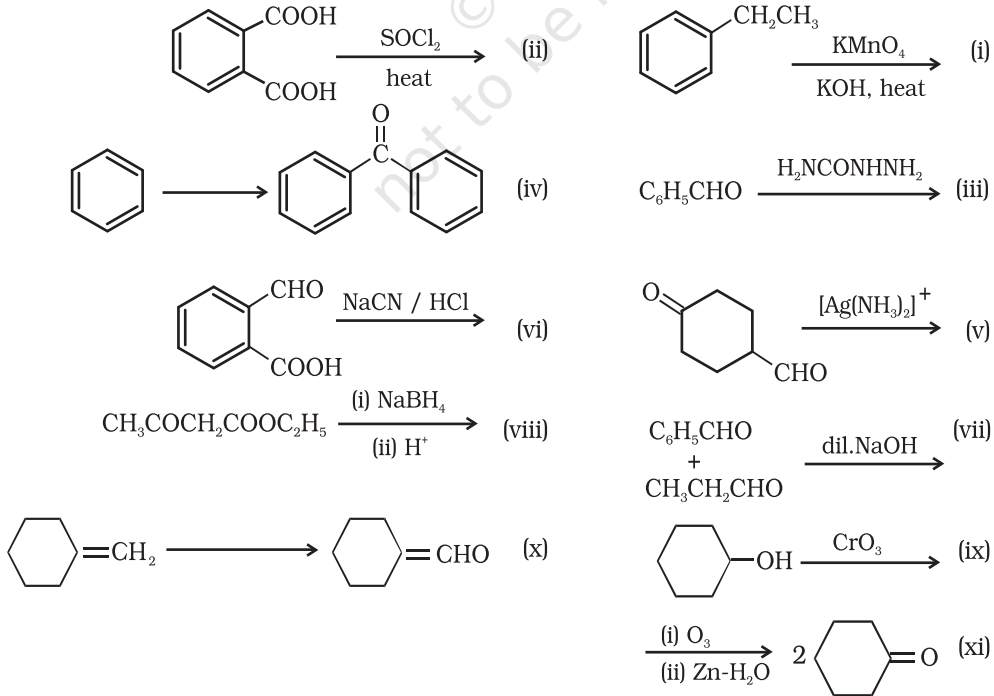
(vi) $C_6H_4(CHO)(COOH) \xrightarrow{NaCN\ /\ HCl}$

(vii) $C_6H_5CHO + CH_3CH_2CHO \xrightarrow{dil.NaOH}$

(viii) $CH_3COCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow[(ii)\ H^+]{(i)\ NaBH_4}$

(ix) cyclohexyl–OH $\xrightarrow{CrO_3}$

(x) cyclohexane$=CH_2 \longrightarrow$ cyclohexane$=CHO$

(xi) $\xrightarrow[(ii)\ Zn\text{-}H_2O]{(i)\ O_3}$ 2 cyclohexane$=O$

12.18 مندرجہ ذیل ہر ایک کی تشریح کیجیے:

(i) سائیکلوہیکسینون اچھی مقدار میں سائنو ہائڈرن بناتا ہے، لیکن 2،2،6-ٹرائی میتھائل سائیکلوہیکسینون نہیں بناتا۔

(ii) سیمی کاربازائڈ میں دو $-NH_2$ گروپ ہوتے ہیں تاہم صرف ایک گروپ ہی سیمی کاربازون کی تشکیل میں حصہ لیتا ہے۔

(iii) ایسڈ وسیط کی موجودگی میں کاربوکسلک ایسڈ اور الکوحل کے ذریعہ ایسڈ بنانے کے دوران پانی یا ایسڈ کو اس کے بننے کے فوراً بعد ہٹا دینا چاہیے۔

12.19 ایک نامیاتی مرکب 69.77% کاربن، 11.63% ہائڈروجن اور باقی آکسیجن پر مشتمل ہے۔ مرکب کی سالماتی کمیت 86 ہے۔ یہ ٹالنس ریجنٹ کی تحویل نہیں کرتا مگر سوڈیم ہائڈروجن سلفائٹ کے ساتھ جمعی مرکب بناتا ہے اور مثبت آیوڈوفارم ٹیسٹ دیتا ہے۔ شدید تکسید کے نتیجے میں یہ ایتھنائک اور پروپینائک ایسڈ بناتا ہے۔ مرکب کی ممکنہ ساخت لکھیے۔

12.20 حالانکہ فینا کسائڈ آین میں کاربوکسلیٹ آین کے مقابلے زیادہ گمک ساختیں ہوتی ہیں پھر بھی کاربوکسلک ایسڈ فینال کے مقابلے زیادہ تیزابی ہے۔ کیوں؟

متن پر مبنی سوالوں کے جوابات

12.1

(i) $H_3C-CH(CH_3)-C(=O)-H$

(ii) $H_3C-CH(OH)-CH_2-C(=O)-H$

(iii) $C_5H_8(CHO)(OH)$ (–CHO, OH)

(iv) $CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CHO$

(v) $CH_3CH_2CH(CH_3)-C(=O)-CH(CH_3)-CH_2CH_3$

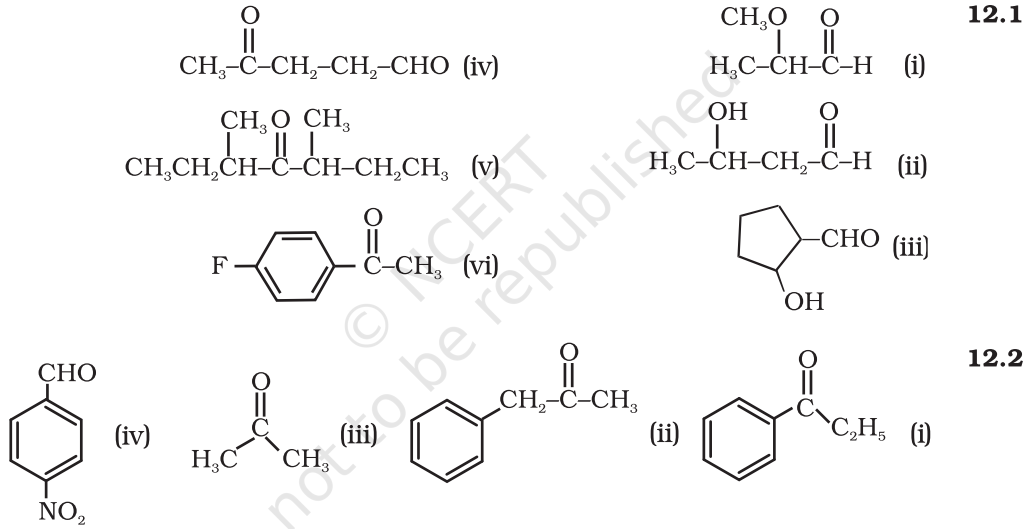
(vi) $F-C_6H_4-C(=O)-CH_3$

12.2

(i) $C_6H_5-C(=O)-C_2H_5$

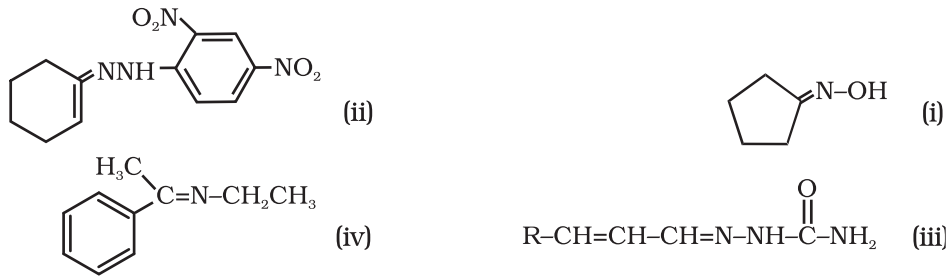
(ii) $C_6H_5-CH_2-C(=O)-CH_3$

(iii) $H_3C-C(=O)-CH_3$

(iv) $O_2N-C_6H_4-CHO$

12.3 $CH_3CH_2CH_3 < CH_3OCH_3 < CH_3CHO < CH_3CH_2OH$

12.4

(i) ایتھنیل > پروپینل > پروپینون > بیوٹینون

(ii) p-نائٹروبینزل ڈیہائڈ > بینزل ڈیہائڈ > p-ٹولوئلڈیہائڈ > ایسیٹوفینان

12.5

(i) $C_5H_8=N-OH$

(ii) $C_6H_{10}=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$

(iii) $R-CH=CH-CH=N-NH-C(=O)-NH_2$

(iv) $C_6H_5(H_3C)C=N-CH_2CH_3$

12.6 (i) 3-فنائل پروپینائک ایسڈ (ii) 3-میتھائل بیوٹ-2-اینائک ایسڈ

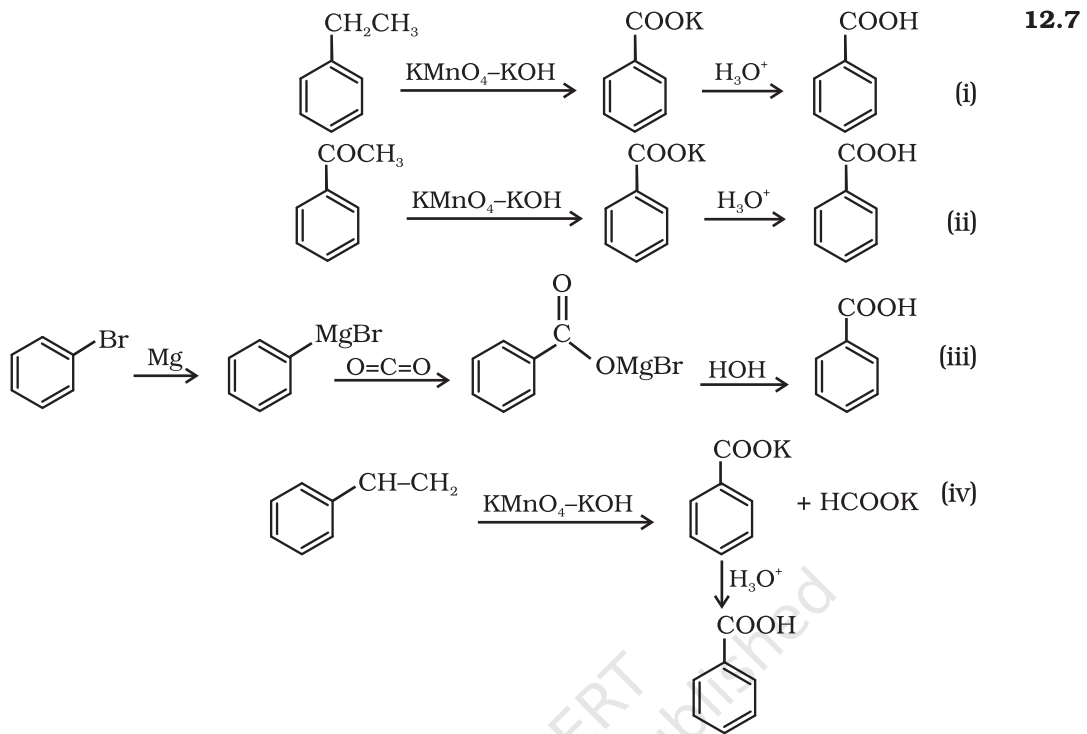
(iii) 2-میتھائل سائکلوپنٹین کاربوکسلک ایسڈ (iv) 2،4،6-ٹرائی نائٹروبینزوئک ایسڈ

12.7

(i) $C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4-KOH} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$

(ii) $C_6H_5COCH_3 \xrightarrow{KMnO_4-KOH} C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$

(iii) $C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{O=C=O} C_6H_5C(=O)OMgBr \xrightarrow{HOH} C_6H_5COOH$

(iv) $C_6H_5CH{-}CH_2 \xrightarrow{KMnO_4-KOH} C_6H_5COOK + HCOOK$; $C_6H_5COOK \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_5COOH$

12.8 (i) CH_2FCOOH (ii) CH_2FCOOH (iii) CH_3CHFCH_2COOH (iv) $F_3C{-}C_6H_4{-}COOH$